

JOÃO HENRIQUE PIRES DE ALMEIDA ALEXANDRE

# SISTEMAS ELASTOMÉRICOS DE REDE ALEATÓRIA: CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR, ESTRUTURAL E DINÂMICA

---

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Materiais, especialidade de Materiais Poliméricos, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

LISBOA  
2009



nº de arquivo

copyright



Ao Américo e à Helena



Agradeço aos orientadores desta dissertação, Prof. Gabriel Feio e Dra. Rosário Marvão, pelo apoio, disponibilidade e paciência que tiveram ao longo destes anos. Mais um agradecimento especial, nunca serão demais, ao Prof. Gabriel Feio, pela sua ajuda na realização experimental da RMN, onde só com a sua ligação, quase orgânica, ao espectrómetro que estava instalado no CENIMAT, este se mantinha em condições operacionais.

Agradeço aos responsáveis do ex-INETI e do CENIMAT por terem permitido a realização dos trabalhos experimentais.

Agradeço à Doutora Cristina Ferreira, que sem a sua ajuda nunca teria conseguido dedicar o tempo necessário a este projecto.

Agradeço ao Eng. Alexandre Marvão pela sua ajuda no projecto do dispositivo de tracção construído para este estudo, sem a qual ainda hoje estaria a aprender a projectar roscas e parafusos em desenho técnico.

Agradeço à minha mulher e às minhas filhas o apoio e a paciência que tiveram nas minhas ausências em pequenos-grandes problemas familiares.





## Sumário

A densidade de reticulação das redes elastoméricas determina, em larga medida, as propriedades mecânicas dos elastómeros. Para melhorar o desempenho destes sistemas é crucial compreender a relação entre o processo de vulcanização, a estrutura em rede resultante, e as suas propriedades físicas. A caracterização estrutural das redes elastoméricas é geralmente realizada através de ensaios mecânicos. Apesar de existirem vários modelos que pretendem relacionar o comportamento mecânico com a densidade de reticulação, continua actual o debate da sua validade e aplicabilidade.

Neste trabalho confrontaram-se os métodos mecânicos clássicos de caracterização macroscópica com métodos recentes de análise microscópica, utilizando a espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN e  $^2\text{H}$  RMN, sensíveis à ordem e dinâmica moleculares e à microestrutura destes materiais. Estas metodologias foram aplicadas a uma série de oito elastómeros de borracha natural, com diferentes graus de reticulação.

Em relação à análise macroscópica, a densidade de reticulação das amostras foi caracterizada através de: 1) ensaios de tracção uniaxial, recorrendo aos modelos da rede fantasma, da rede conforme, e de Kuhn e Gr $\ddot{u}$  n, e à determinação do módulo de Young; 2) ensaios dinâmicos, pela determinação do módulo de corte; 3) ensaios de inchamento, por aplicação da equação de Flory-Rhener.

Na análise microscópica, as amostras foram caracterizadas, recorrendo a  $^1\text{H}$  RMN, através das curvas de relaxação da magnetização transversal dos núcleos de Hidrogénio, moduladas pelas interacções dipolares directas, obtidas com sequências de ecos de Hahn. Os três modelos utilizados nesta análise, designados pelos nomes dos seus autores - Cohen-Addad, Sotta e BPP/Anderson-Weiss – permitiram a obtenção de um parâmetro microscópico a partir do qual foi possível estimar a densidade de reticulação de cada amostra. O método que fez uso de  $^2\text{H}$  NMR permitiu obter um parâmetro microscópico equivalente, utilizando um modelo desenvolvido por Deloche e Sotta, mas explorando as interacções quadrupolares, dominantes num sistema de spins de deutério. O método consistiu em medir a distância entre as bandas de um dobleto quadrupolar, em função da razão de deformação uniaxial da amostra. Para esta experiência foi desenvolvido um dispositivo de tracção que operava no interior do magneto.

Os resultados obtidos demonstraram que os modelos adoptados para a análise quantitativa da densidade de reticulação, por RMN, permitiram discriminar as várias amostras e que o modelo da rede conforme, foi o modelo macroscópico que melhor se correlacionou com os modelos microscópicos.



## Abstract

The cross-link density of elastomer networks is responsible for the mechanical properties of the rubber products. To improve the performance of these systems it is therefore crucial to understand the relationships between the vulcanization process, the resulting network structure and the physical properties of the materials. Characterization of the network structure is currently based on mechanical measurements. Several rubber elasticity models relating mechanical data and cross-link density have been proposed. However, a debate on the validity of these models still goes on.

In this work, classical mechanical methods of macroscopic characterization were compared with recent methods of microscopic analysis using  $^1\text{H}$  NMR and  $^2\text{H}$  NMR spectroscopy, sensitive to order, molecular dynamics and microstructure of these materials. These methodologies were applied to a series of height elastomers from natural rubber, with different degrees of cross-link densities.

With regard to the macroscopic analysis, the samples were characterized with respect to the cross-link, density by: 1) uniaxial tensile tests, using the model of the phantom network, the affine network, and the Kuhn &Grün, and the determination of Young's modulus, 2) dynamical tests for determination of the shear modulus, 3) swelling tests, by applying the equation of Flory-Rhener.

Regarding the microscopic analysis, samples were characterized by  $^1\text{H}$  NMR, through the curves of the transverse magnetization relaxation of the hydrogen nuclei, which is modulated by direct dipolar interactions, as obtained from Hahn echoes sequences. The three models used in this analysis, identified by the names of its authors - Cohen-Addad, Sotta and BPP/Anderson-Weiss - allowed to obtain a microscopic parameter from which it was possible to estimate the cross-link density of each sample. The method making use of  $^2\text{H}$  NMR allowed to obtain an equivalent microscope parameter, applying a model developed by Deloche and Sotta, but exploring the quadrupolar interaction, the dominant interaction in a system of deuterium spins. The method consists in measuring the splitting of a quadrupole doublet, which depends on the ratio of uniaxial deformation of the sample. For this experiment we developed a traction device operating inside the magnet.

The results show that the models adopted for the quantitative analysis of cross-link density, by NMR, allow the samples differentiation, and that the affine network model, was the macroscopic model which better correlates with microscopic models.



## Lista de Símbolos

$A_0$ : área transversal do provete,  
 $B_0$ : campo magnético estático,  
 $B_1$ : campo magnético oscilante,  
CBS: N-Ciclohexil Benzoatiazil Sulfenamida  
 $C_1, C_2$ : constantes de Mooney –Rivlin,  
 $D$ : constante de acoplamento dipolar,  
 $d$ : tempo de relaxação total da magnetização,  
 $E$ : energia,  
 $E$ : módulo de Young,  
 $F$ : força,  
 $G$ : módulo de corte,  
 $G'$ : módulo elástico ou de armazenamento,  
 $G^*$ : módulo de corte complexo,  
 $G''$ : módulo viscoso,  
 $G_c, G_{cl}$ : módulo de corte obtido pela aplicação do modelo da rede conforme na zona das pequenas e médias deformações respectivamente,  
 $G_f, G_{fl}$ : módulo de corte obtido pela aplicação do modelo da rede fantasma na zona das pequenas e médias deformações respectivamente,  
 $G_{KP}, G_{KL}$ : módulo de corte obtido pela aplicação do modelo de Kuhn e Grün através das aproximações de Padé e da função truncada de Langevin, respectivamente,  
GIDB: graus internacionais de dureza da borracha,  
 $K$ : constante de Boltzmann,  
 $h$ : constante de Plank,  
 $I$ : número quântico de spin,  
 $J$ : constante de acoplamento escalar,  
 $L$ : comprimento do provete após deformação,  
 $L_0$ : comprimento inicial do provete,  
 $l$ : comprimento das ligações químicas da cadeia principal,  
 $l_e$ : comprimento de um segmento de Kuhn,  
 $M$ : magnetização,  
 $M_c$ : massa molar média da cadeia polimérica,  
 $M_m$ : massa molar do monómero,  
 $M_{HP}$ : binário máximo de uma curva de vulcanização com patamar  
 $M_L$ : binário mínimo da curva de vulcanização,  
 $M_{HR}$ : binário máximo de uma curva de vulcanização com reversão  
 $M_{HM}$ : binário máximo para um tempo específico de uma curva de vulcanização de cura continuada,  
 $M_2$ : segundo momento da interacção dipolar medido abaixo da  $T_g$  no Modelo BPP/Anderson-Weiss,  
 $M_{2r}$ : segundo momento da interacção dipolar residual no Modelo BPP/Anderson-Weiss,  
 $m_l$ : número quântico direccionado,  
 $N$ : densidade de reticulação,  
 $N_d$ : densidade de reticulação obtida por ensaios dinâmicos,  
 $N_c, N_{cl}$ : densidade de reticulação obtida pela aplicação do modelo da rede conforme na zona das pequenas e médias deformações respectivamente,  
 $N_f, N_{fl}$ : densidade de reticulação obtida pela aplicação do modelo da rede fantasma na zona das pequenas e médias deformações respectivamente,  
 $N_{KP}, N_{KL}$ : densidade de reticulação obtida pela aplicação do modelo de Kuhn e Grün através das aproximações de Padé e da função truncada de Langevin, respectivamente,  
 $n$ : número de ligações da cadeia principal,  
 $n_e$ : número de segmentos de Kuhn,  
 $P$ : momento angular,

$q$ : parâmetro de anisotropia do movimento no Modelo BPP/Anderson-Weiss,  
 $R$ : constante dos gases perfeitos,  
 $RF$ : radiofrequência.  
 $r$ : comprimento do vector topo a topo  
 $r_{rms}$ : valor quadrático médio do vector topo a topo,  
 $r_p$ : valor mais provável do vector topo a topo,  
 $S$ : parâmetro de orientação molecular,  
 $S$ : entropia,  
 $T$ : temperatura absoluta,  
 $T_g$ : temperatura de transição vítrea,  
 $T_1$ : tempo de relaxação longitudinal,  
 $T_2$ : tempo de relaxação transversal,  
 $V$ : volume,  
 $V_1, V_2$ : volume molar do solvente e fracção volúmica do polímero, respectivamente,  
 $W$ : trabalho,  
 $w_0$ : frequência angular,  
 $\gamma$ : relação magnetogírica,  
 $\tau$ : tempo entre impulsos,  
 $\delta$ : constante de blindagem,  
 $\lambda$ : razão de deformação,  
 $\mu$ : momento dipolar magnético,  $\tau_p$ : tempo de transição entre conformações,  
 $\mu_0$ : permeabilidade do vácuo,  
 $\nu$ : frequência da radiação electromagnética,  
 $\rho$ : densidade,  
 $\sigma$ : tensão nominal,  
 $\tau$ : tempo entre impulsos  
 $\tau_d$ : tempo de relaxação modelo de reptação,  
 $\tau_r$ : tempo de relaxação modelo de Rouse,  
 $\tau_s$ : tempo de correlação dos movimentos lentos no Modelo BPP/Anderson-Weiss,  
 $\phi$ : funcionalidade da rede,  
 $\chi$ : parâmetro de interacção de Flory-Huggins,  
 $\mathcal{L}$ : função de Langevin,  
 $\Delta_\nu$ : distância entre picos de dobleto em  $^2\text{H}$  RMN

## Índice

1	Introdução .....	1
2	Materiais Poliméricos .....	7
2.1	Configurações e conformações das cadeias poliméricas .....	7
2.2	A cadeia ligada livremente .....	9
2.2.1	A cadeia Gaussiana .....	10
2.3	A cadeia ligada livremente estatisticamente equivalente .....	11
2.4	A dinâmica das cadeias .....	13
2.4.1	O modelo de Rouse .....	14
2.4.2	O modelo de reptação .....	15
2.5	Materiais elastoméricos .....	17
2.5.1	A vulcanização .....	18
2.5.1.1	A vulcanização por enxofre .....	19
2.5.2	Borracha natural .....	20
2.6	Elasticidade dos materiais elastoméricos .....	22
2.6.1	Teoria estatística ou cinética .....	22
2.6.1.1	Modelo da rede conforme .....	24
2.6.1.2	Modelo da rede fantasma .....	25
2.6.2	Modificações da teoria estatística – estatística de Langevin .....	26
3	Ressonância Magnética Nuclear .....	29
3.1	O efeito de um campo magnético nos spins nucleares - Interação de Zeeman .....	30
3.1.1	O momento dipolar magnético do núcleo .....	31
3.2	A frequência de Larmor e a condição de ressonância .....	32
3.3	Os impulsos de RF na RMN .....	35
3.4	O espectro de RMN .....	39
3.5	Processos de relaxação .....	40
3.5.1	Desvio químico .....	43
3.5.2	Acoplamento de spins – Interação escalar .....	45
3.5.3	Interação dipolar directa .....	46
3.5.4	O acoplamento quadrupolar .....	48
3.6	A relaxação em materiais poliméricos .....	52
3.6.1	Os modelos moleculares .....	53
3.6.1.1	O modelo Cohen-Addad .....	54
3.6.1.2	O modelo Sotta .....	55
3.6.1.3	O modelo BPP/Anderson-Weiss .....	55
3.7	$^2\text{H}$ RMN em sistemas elastoméricos .....	56
4	Realização experimental .....	59

4.1	Processamento de elastómeros .....	59
4.1.1	Preparação dos Compostos.....	61
4.1.2	Materiais Utilizados.....	62
4.1.3	Formulações, Sequência e Tempos de Mistura .....	62
4.1.4	Vulcanização .....	63
4.1.4.1	Características da vulcanização.....	63
4.1.4.2	Sistemas de vulcanização .....	65
4.1.4.3	Determinação dos Parâmetros de Vulcanização .....	66
4.2	Análise mecânica.....	68
4.2.1	Determinação da densidade de reticulação por inchamento – Equação de Flory – Rehner .....	68
4.2.2	Dureza.....	70
4.2.3	Ensaio de tracção uniaxial.....	72
4.2.4	Ensaio dinâmico .....	74
4.3	Análise por RMN .....	77
4.3.1	$^1\text{H}$ RMN – Medição da relaxação transversal .....	77
4.3.2	$^2\text{H}$ RMN – Estudo em redes elastoméricas de NR deformadas.....	83
5	Resultados e discussão .....	95
5.1	Ensaio de tracção uniaxial.....	95
5.1.1	Módulo de Young.....	95
5.1.1.1	Cálculo do $E$ .....	96
5.1.2	Modelo da rede conforme.....	98
5.1.3	Modelo da rede fantasma.....	105
5.1.4	Modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n .....	110
5.2	Ensaio dinâmico .....	116
5.3	Ensaio de inchamento - equação de Flory-Rehner.....	117
5.4	Discussão dos resultados macroscópicos .....	118
5.5	$^1\text{H}$ RMN.....	122
5.5.1	Estimativa dos parâmetros de RMN: $n_e$ , $N_e$ e $q$ .....	125
5.5.2	Determinação da densidade de reticulação.....	132
5.5.3	Discussão dos resultados .....	133
5.6	$^2\text{H}$ RMN.....	138
5.6.1	Cálculo da densidade de reticulação.....	152
5.6.2	Discussão dos resultados .....	155
6	Conclusões .....	159
7	Perspectivas.....	165
	Anexo A – Projecto do dispositivo de tracção .....	167
	Anexo B – Estimativa do módulo de Young a partir dos ensaios de dureza.....	183



AnexoC - Especificações da Borracha Natural .....	187
Bibliografia.....	191



## Índice de Figuras

Figura 2-1- a) Representação esquemática da rotação da ligação C-C numa cadeia tipo polietileno, que origina diferentes conformações com diferentes estados de energia que dependem do ângulo $\varphi$ . b) Representação das três conformações principais, que correspondem aos três estados com energia mínima (trans e gauche), tal como se pode observar no diagrama apresentado em c). <sup>90</sup>	8
Figura 2-2 - Representação esquemática de uma cadeia enrolada aleatoriamente. <sup>90</sup>	9
Figura 2-3 - Esquema de uma cadeia polimérica com os vectores $l_i$ que definem a posição das unidades estruturais. <sup>9</sup>	10
Figura 2-4 - Função de distribuição radial Gaussiana. <sup>14</sup>	11
Figura 2-5 - Interações de volume excluído.	12
Figura 2-6 – Representação esquemática da cadeia livremente ligada estatisticamente equivalente com os segmentos de Kuhn representados pelos traços mais grossos. <sup>9</sup>	13
Figura 2-7 - Modelo da cadeia de pérolas e molas de Rouse.	14
Figura 2-8 - Representação esquemática da cadeia inserida no tubo. a) Na posição inicial. b) Após movimento de reptação para a direita. <sup>90</sup>	16
Figura 2-9 - Defeitos típicos de uma rede elastomérica. a) bloqueamento dos entrelaçamentos; b) reticulações cíclicas; c) cadeias soltas. <sup>9</sup>	18
Figura 2-10 - Estruturas características das ligações reticulares de uma borracha vulcanizada por enxofre. <sup>18</sup>	20
Figura 2-11 - Estereoisomerismo na borracha natural. <sup>87</sup>	21
Figura 2-12 – Estruturas químicas possíveis de identificar na estrutura das redes de elastómeros de NR. <sup>26</sup>	21
Figura 2-13 - Deformação homogénea: a) estado de repouso b) estado deformado.	25
Figura 2-14 - Curva típica de tensão-deformação de um elastómero de NR.	26
Figura 3-1– Quantificação do momento angular de spin. Estados $\alpha$ , $m_I = +1/2$ , e $\beta$ , $m_I = -1/2$ . <sup>43</sup>	30
Figura 3-2 – Os dois cones de precessão, para núcleos com $I = 1/2$ ( $\gamma > 0$ ) num campo magnético, definidos pelo movimento dos vectores que representam os momentos magnéticos. O ângulo $\theta$ é neste caso $54^\circ 44'$ . <sup>43</sup>	33
Figura 3-3 – Em a) os momentos dipolares magnéticos encontram-se desordenados na ausência de um campo magnético externo. Sob a acção do campo $B_0$ observa-se em b) o alinhamento dos momentos dipolares magnéticos e da sua resultante, $M_0$ , com $B_0$ , o alinhamento total de $M_0$ resulta da distribuição aleatória dos momentos dipolares magnéticos individuais, em precessão em torno de $+z$ , cujas componentes em $x$ e $y$ se anulam mutuamente. Após aplicação do campo oscilatório de RF, $B_1$ , em c), na condição de ressonância, os momentos dipolares magnéticos e consequentemente o momento dipolar magnético total desloca-se no plano $zy$ em direcção a $y$ sob o efeito do binário imposto por $B_1$ . Num referencial fixo $M$ continua a precessar em torno de $z$ com a frequência de Larmor, $\omega_0$ . Num referencial rotativo que gira à frequência, $\omega$ , de $B_1$ , na condição de ressonância $\omega = \omega_0$ , o movimento de precessão de $M$ não é perceptível, e o vector pode ser representado como em c'). $M$ irá rodar em torno de $B_1$ com frequência $\omega_0$ , enquanto o campo estiver a ser aplicado. Em b') está a representação, no referencial rotativo, da magnetização ou do momento dipolar magnético total em repouso. O facto de $M_0$ estar no lado positivo do eixo $z$ reflecte o excesso de população de núcleos no estado de energia mais baixo.	34
Figura 3-4 – Comportamento da magnetização após um impulso $\pi/2$ para as fases $x$ , $y$ , $-x$ e $-y$ , representada no referencial rotativo e no referencial fixo. À direita a representação	

esquemática da detecção do respectivo sinal em quadratura, <sup>42,122,124</sup> isto é, basicamente o sinal é registado por dois detectores sensíveis à fase onde um regista o sinal desfasado em 90° do outro, por simplicidade pode-se assumir que um está configurado para detectar a componente co-seno atribuída ao eixo dos y's, e o outro para detectar a componente seno atribuída ao eixo dos x's. <sup>122</sup>	36
Figura 3-5 – Deslocamento da magnetização no referencial rotativo em função do tempo, após a aplicação do impulso, com a frequência de $B_1$ a coincidir exactamente a frequência de Larmor, $\omega=\omega_0$ ( $\gamma>0$ ). O tempo aumenta da esquerda, $t=0$ , para a direita. <sup>122</sup>	37
Figura 3-6 – Representação num referencial rotativo do campo resultante de um impulso com uma frequência fora da ressonância, e as consequências da rotação da magnetização se efectuar em torno de $B_{\text{eff}}$ , em lugar de $B_1$ para um impulso de $\pi/2$ . <sup>122</sup>	38
Figura 3-7 – O decaimento da magnetização em função do tempo para uma amostra em que todos os núcleos em observação são equivalentes e o impulso foi aplicado exactamente na frequência de ressonância. <sup>47</sup>	38
Figura 3-8 – O FID para um espectro de $^1\text{H}$ de a) acetona e b) acetato de metilo. <sup>46</sup>	39
Figura 3-9 – Espectro de $^1\text{H}$ RMN de benzeno em $\text{CDCl}_3$ (0.04 ml:0.5 ml) obtido num espectrómetro de 300 MHz. <sup>125,126</sup>	40
Figura 3-10 – Representação esquemática da relaxação longitudinal e transversal da magnetização, assumindo a forma exponencial prevista pelas equações de Bloch, após um impulso de $\pi/2$ . <sup>122</sup>	41
Figura 3-11 – Relaxação transversal, desfasamento dos momentos dipolares magnéticos após o alinhamento inicial provocado pelo impulso $\pi/2$ . <sup>122</sup>	42
Figura 3-12 – Espectro de $^1\text{H}$ RMN de 1,2,2-tricloropropano em $\text{CCl}_4$ (10% em volume) obtido num espectrómetro de 300 MHz. <sup>125</sup>	44
Figura 3-13 - Ilustração esquemática do efeito da reorientação molecular no desvio químico. O escudo é representado por um elipsóide, o raio do elipsóide (a tracejado) na direcção do campo aplicado $B_0$ é proporcional ao valor do desvio químico para essa orientação molecular. <sup>123</sup>	44
Figura 3-14 – Ilustração esquemática do efeito da reorientação molecular no acoplamento dipolo-dipolo entre dois spins, os núcleos são representados pelos círculos negros. A força do acoplamento dipolar depende da orientação do eixo internuclear (a tracejado) em relação ao campo magnético aplicado $B_0$ . Os momentos magnéticos dipolares (setas a cheio) são orientados pelo campo. Isto implica que o campo que cada momento dipolar magnético gera no outro depende das suas posições relativas relativamente a $B_0$ . <sup>123</sup>	47
Figura 3-15 – Representação esquemática da dependência da interacção dipolar homonuclear num campo $B_0$ . <sup>123</sup>	47
Figura 3-16 – Representação esquemática de uma distribuição de cargas não esférica responsável pelo aparecimento do momento quadrupolar eléctrico. <sup>142</sup>	48
Figura 3-17 – Variação de $X$ e $\eta$ em função da simetria da distribuição das cargas em torno do núcleo N. <sup>123</sup>	49
Figura 3-18 – Representação esquemática de um campo eléctrico não homogéneo; $E$ , variando ao longo da ligação A-B. <sup>123</sup>	49
Figura 3-19 – Definição dos ângulos $\varphi$ e $\phi$ que definem a orientação molecular em relação a $B_0$ . O referencial é o referencial fixo da molécula. <sup>123</sup>	50
Figura 3-20 – Representação esquemática da estrutura fina quadrupolar. Diagrama de níveis de energia, transições e frequências de transição até à segunda ordem <sup>42</sup> na perturbação dos níveis de Zeeman pelos efeitos quadrupolares; $\nu_0$ é a frequência de transição na ausência de perturbações. <sup>42</sup>	51
Figura 3-21 – Espectro de pó de primeira ordem devido à interacção quadrupolar para spins $I=1$ e um gradiente de campo eléctrico com simetria axial ( $\eta=0$ ). <sup>42,142</sup>	52

Figura 3-22 – Esquema de orientação do vector $\mathbf{i}$ , que define a interacção quadrupolar da ligação C-D, em relação ao eixo de simetria da molécula, $\mathbf{C}$ , e ao vector da força aplicada $\mathbf{F}$ que forma um ângulo $\Omega$ com o campo magnético $\mathbf{B}_0$ . <sup>34</sup>	57
Figura 4-1 – Moinho de rolos aberto à escala de instalação piloto.	60
Figura 4-2 - Curvas de vulcanização típicas de uma mistura de borracha. <sup>102</sup>	64
Figura 4-3 – Reómetro <i>Monsanto Rheometer</i> 100S	66
Figura 4-4 – Curvas de vulcanização dos compostos de NR.	68
Figura 4-5 – A prensa hidráulica de pratos aquecidos e o molde utilizados na produção das placas de borracha vulcanizada. É possível ver no molde o baixo-relevo que permite, nessa zona, a obtenção de um quadrado com 4 mm de espessura.	68
Figura 4-6 – Durómetro utilizado na medição da dureza nos elastómeros.	72
Figura 4-7 – Curvas de tracção vs deformação médias. Em destaque, o pormenor da zona das pequenas deformações das mesmas curvas, numa escala ampliada.	74
Figura 4-8 – Relação vectorial entre as grandezas medidas num ensaio de DMA. <sup>173</sup>	75
Figura 4-9 – Esquema dos provetes para o ensaio dinâmico em corte. <sup>173</sup>	76
Figura 4-10 – Máquina de ensaios dinâmicos MER 1100B. <sup>173</sup>	77
Figura 4-11 – Representação esquemática do comportamento da magnetização, no referencial rotativo, durante a aplicação da sequência de impulsos de ecos de Hahn. <sup>42</sup>	78
Figura 4-12 - Representação esquemática do comportamento da magnetização, no referencial rotativo, durante a aplicação da sequência de impulsos CPMG até ao segundo eco.	79
Figura 4-13 - Representação esquemática da aplicação da sequência de impulsos CPMG e o efeito esperado na refocagem da magnetização da amostra. D3 é um intervalo de tempo imposto para que o espectrómetro não registre dados alterados pelo ruído electrónico gerado pelos impulsos de RF.	80
Figura 4-14 – Exemplo do FID obtido através do envelope de ecos para a amostra NR3.	80
Figura 4-15 – Representação do decaimento da componente transversal da magnetização em função do tempo, para a amostra NR3. $A(t)$ é a amplitude máxima de cada um dos ecos obtidos por CPMG apresentados na figura anterior.	81
Figura 4-16 – Relaxação da componente transversal da magnetização de todas as amostras.	82
Figura 4-17 – Sobreposição das curvas de relaxação da magnetização transversal do protão, obtida pela multiplicação da escala das abcissas pelo tempo a que a magnetização decaía a um valor 1/e do valor inicial.	82
Figura 4-18 – Esquema do comportamento esperado de uma rede elastomérica inchada pelas sondas moleculares no estado de relaxado $\lambda = 1$ e deformado por tracção uniaxial $\lambda > 1$ . <sup>157</sup>	84
Figura 4-19 – Molécula do 1,2-diclorobenzeno-d4, com os seus dois pares de deutério não equivalentes, A e B, devido a diferentes proximidades dos átomos de cloro.	85
Figura 4-20 – Elementos de simetria do 1,2-diclorobezeno-d4. No esquema à esquerda encontra-se representado o eixo de rotação e no esquema da direita os dois planos de simetria. <sup>183</sup>	85
Figura 4-21 – Espectro de $^2\text{H}$ RMN do 1,2-diclorobenzeno-d4, numa fase nemática do DPDA-C6 a 80°C. Os doublets $\Delta_{v1}$ e $\Delta_{v2}$ correspondem respectivamente aos deutérios nas posições 3 e 6, (B) na figura anterior, e aos deutérios nas posições 4 e 5, (A) na figura anterior. <sup>182</sup>	85
Figura 4-22 – Pormenores da cabeça da sonda modificada para receber o dispositivo de tracção. Em cima à esquerda, interface do corpo da sonda com os três encaixes para ligação da cabeça. Em cima à direita, vista posterior da cabeça da sonda onde é possível observar pormenores das ligações aos pernes de ligação e o condensador do circuito LC <sup>184</sup> construído, e os quatro pequenos furos (assinalados com círculos vermelhos) onde se irá fixar o dispositivo de tracção. Em baixo à esquerda vista anterior da cabeça da	

sonda com o solenóide a fechar o circuito e os sulcos interior, onde irá encaixar o dispositivo de tracção, e exterior, onde irá encaixar a protecção exterior de quartzo. Em baixo à direita, a cabeça da sonda montada no corpo com o solenóide soldado na altura conveniente de modo a coincidir com os orifícios do dispositivo de tracção. ....	86
Figura 4-23 – Fotografia do dispositivo de tracção utilizado neste estudo, montado na cabeça da sonda feita em Teflon. No topo é visível o local onde era ligado o veio do motor. Na lateral, ao meio do dispositivo, é visível a peça que funcionava como braço de tracção, sendo visível parte da peça com a mesma função no lado oposto. O rasgo nesta peça tinha a função de prender um dos extremos do provete, funcionando como amarra. ....	87
Figura 4-24 – Dispositivo de tracção com um provete já montado. ....	88
Figura 4-25 – Pormenor da amarra de tracção, onde é visível o modo como o provete é fixado na amarra. A peça branca, construída em Teflon, funciona guia do provete no percurso entre orifício de saída para a amarra. ....	88
Figura 4-26 – Pormenor do topo do dispositivo de tracção onde é visível a zona de encaixe do veio do motor em latão e um anel de Teflon para garantir a estabilidade do eixo de rotação e diminuir o atrito com a superfície de PEEK. Os dois orifícios visíveis tinham como objectivo a dissipação de calor. ....	89
Figura 4-27 – Vista inferior do dispositivo de tracção onde é visível o eixo horizontal e as engrenagens cónicas que consistiam a transmissão do movimento do motor ao dispositivo. A rotação do eixo horizontal fazia girar as amarras que iam enrolando o provete, estirando desse modo o material. ....	89
Figura 4-28 – Pormenor do interior do dispositivo, montagem das engrenagens que eram fixadas aos eixos por intermédio de veios de latão. As duas parte principais do dispositivo, o corpo da sonda que basicamente servia de suporte ao eixo horizontal e às amarras, e a bainha do eixo vertical, à esquerda. ....	90
Figura 4-29 – Programa DISMSL utilizado para o estudo por $^2\text{HRMN}$ dos elastómeros deformados ....	91
Figura 4-30 – Representação esquemática do sistema de impulsos para controlo do motor passo a passo. ....	92
Figura 4-31 – Espectros ampliados de $^2\text{H RMN}$ , obtidos para a amostra NR4. Exemplo de atribuição dos picos dos dobletos. ....	93
Figura 5-1 – Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação. Amostras NR1 e NR2. ....	97
Figura 5-2 - Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação, à melhor recta. Amostras NR3 e NR4. ....	97
Figura 5-3 - Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação, à melhor recta. Amostras NR5 e NR6. ....	98
Figura 5-4 - Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação, à melhor recta. Amostras NR7 e NR8. ....	98
Figura 5-5 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR1. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde, até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. ....	100
Figura 5-6 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR6. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde até à deformação na rotura foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. ....	101
Figura 5-7 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR7. A preto estão os pontos experimentais, a	

vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde até à deformação na rotura foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. ....	101
Figura 5-8 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR8. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde até à deformação na rotura foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A sobreposição das curvas teóricas justifica-se pelo facto de a deformação na rotura ser a $\lambda=1.38$ , sendo assim, os pontos tidos em conta para o ajuste foram praticamente os mesmos. ....	102
Figura 5-9 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR2. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelha até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura. ....	103
Figura 5-10 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR3. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelha até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura. ....	103
Figura 5-11 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR4. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelha até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura. ....	104
Figura 5-12 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR5. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelho até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura. ....	104
Figura 5-13 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR1. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . ....	106
Figura 5-14 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR6. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . ....	106
Figura 5-15 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR7. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . ....	107

Figura 5-16 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR8, ao modelo da rede conforme. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ .	107
Figura 5-17 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR2. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.	108
Figura 5-18 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR3. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.	108
Figura 5-19 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR4. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.	109
Figura 5-20 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR5. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.	109
Figura 5-21 – Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR1. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.2.	111
Figura 5-22 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR4. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.	112
Figura 5-23 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR5. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.	112
Figura 5-24 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR6. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.	113
Figura 5-25 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR7. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.	113
Figura 5-26 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR8. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.	114
Figura 5-27 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR2. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.4.	115
Figura 5-28 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR3. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.4.	115
Figura 5-29 – A densidade de reticulação calculada através do módulo de Young e do módulo de corte obtido nos ensaios dinâmicos, em função da diferença máxima do binário de cada uma das amostras nas curvas de vulcanização.	117



Figura 5-30 – A densidade de reticulação calculada através dos ensaios de tracção uniaxial, por aplicação dos três modelos estudados, em função do binário medido nas curvas de vulcanização. ....	119
Figura 5-31 - A densidade de reticulação calculada através dos ensaios de tracção uniaxial, por aplicação do modelo de Kuhn e Grün e o modelo da rede conforme aplicado às deformações médias, em função do binário medido nas curvas de vulcanização.....	119
Figura 5-32 – Relação da densidade de reticulação das amostras calculada a partir da aplicação do modelo de rede fantasma, módulo de Young, módulo de corte por ensaios dinâmicos e ensaios de inchamento aplicando a equação de Flory – Rehner. ....	120
Figura 5-33 - Relação da densidade de reticulação das amostras calculada a partir da aplicação do modelo de Kuhn e Grün, módulo de Young, módulo de corte por ensaios dinâmicos e ensaios de inchamento aplicando a equação de Flory – Rehner. ....	121
Figura 5-34 - Relação da densidade de reticulação das amostras calculada a partir da aplicação do modelo de rede conforme, módulo de Young, módulo de corte por ensaios dinâmicos e ensaios de inchamento aplicando a equação de Flory – Rehner. ....	121
Figura 5-35 – Correlação entre os modelos de rede fantasma e o modelo de rede conforme com o binário obtido nos ensaios de reologia em função da concentração de enxofre. ....	122
Figura 5-36 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da NR, obtido com uma técnica de alta resolução em sólidos (CP-MAS e desacoplamento de alta potência). ....	123
Figura 5-37 – O FID obtido pelo envelope de ecos para as amostras menos reticuladas: NR1 (preto), NR2 (vermelho), NR3 (verde) e NR4 (azul). ....	124
Figura 5-38 – O FID obtido pelo envelope de ecos para as amostras mais reticuladas: NR5 (azul claro), NR6 (magenta), NR7 (amarelo) e NR8 (verde azeitona). ....	124
Figura 5-39 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR1 ....	125
Figura 5-40 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR2 ....	125
Figura 5-41 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR3 ....	126
Figura 5-42 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR4 ....	126
Figura 5-43 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR5 ....	127
Figura 5-44 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR6 ....	127
Figura 5-45 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR7 ....	128
Figura 5-46 – Ajustamento dos pontos experimentais da amostra NR8 por uma função exponencial. A preto estão os pontos experimentais, a verde o ajustamento da função $M(t) = \exp(-t/T_2)$ . Nas caixas à direita, resumo dos resultados obtidos com os ajustamentos dos três modelos moleculares. ....	129
Figura 5-47 - Sobreposição das curvas de decaimento da magnetização transversal utilizando a variável reduzida $1/n_e$ . ....	131
Figura 5-48 - Sobreposição das curvas de decaimento da magnetização transversal utilizando a variável reduzida $1/N_e$ . ....	132
Figura 5-49 – FID's das amostras NR2, NR3, NR5 e NR8, antes da vulcanização. <sup>188,189</sup> ....	134
Figura 5-50 - Relação da densidade média de reticulação das amostras, discriminadas pelo binário obtido nos ensaios de reologia, estimada a partir da aplicação dos modelos de Cohen-Addad, Sotta e BPP/Anderson-Weiss. ....	135
Figura 5-51 - Relação da densidade média de reticulação das amostras, discriminadas pela concentração de enxofre utilizada na sua formulação, estimada a partir da aplicação dos modelos de Cohen-Addad, Sotta e BPP/Anderson-Weiss. ....	135
Figura 5-52 – Relação da densidade média de reticulação estimada por tracção uniaxial e por relaxação transversal da magnetização do protão. ....	136
Figura 5-53- Relação da densidade média de reticulação estimada por ensaios dinâmicos em corte e por relaxação transversal da magnetização do protão. ....	136
Figura 5-54 - Relação da densidade média de reticulação estimada por ensaios dinâmicos em corte e por relaxação transversal da magnetização do protão. ....	137

Figura 5-55 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR2 em repouso.....	138
Figura 5-56 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR2 após a rotação de 90° das duas amarras. ....	138
Figura 5-57 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR2 por rotação das amarras em 180°. Observa-se um ligeiro aumento da largura da banda a meia altura em relação aos espectros anteriores de $\cong 5$ Hz. ....	139
Figura 5-58 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR2 por rotação das amarras em 270°. Aparecimento do dobleto, embora com uma resolução muito pobre, é notório a existência de dois picos. ....	139
Figura 5-59 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR2 por rotação das amarras em 360°. A separação dos picos do dobleto torna-se evidente. ....	139
Figura 5-60 - Com o aumento deformação a separação dos picos vai aumentando e a resolução do dobleto vai melhorando. Para a amostra NR2, com $\lambda = 1.9$ , os indícios experimentais da existência do segundo dobleto são ainda muito ténues. ....	140
Figura 5-61 – Com $\lambda = 2.2$ , a forma da banda do lado direito começa a dar os primeiros indícios que pode ser composta pela sobreposição de dois picos, enquanto a banda da esquerda não se observa alterações evidentes para além do aumento da resolução e da separação em relação à outra banda. ....	140
Figura 5-62 – A melhoria da resolução do dobleto torna as duas bandas mais simétricas. A evidência da sobreposição de picos na banda da direita é agora mais evidente. ....	140
Figura 5-63 – Com $\lambda = 2.7$ o dobleto está quase completamente separado. Na banda da direita encontra-se mais deformada, enquanto na banda esquerda não se observa alterações de forma. ....	141
Figura 5-64 – Com $\lambda = 3.1$ a amostra NR2, obriga agora a sonda molecular a um ordenamento orientacional tal que o aparecem os primeiros indícios do segundo dobleto nas duas bandas. Na banda direita a deformação torna-se mais vincada, a banda esquerda aparece agora deformada pela sobreposição dos dois picos. ....	141
Figura 5-65 – A separação do primeiro dobleto é agora completa. Na banda esquerda a forma continua a alterar-se enquanto na banda direita torna-se evidente a formação de um segundo pico. ....	141
Figura 5-66 – Com $\lambda = 3.8$ observa-se finalmente o aparecimento das bandas referentes ao segundo dobleto. Na banda direita é evidente a formação de um segundo pico, enquanto à esquerda observa-se a deformação da banda com um ombro bem vincado a 2/3 da altura. ....	142
Figura 5-67 – Finalmente os dois dobletos aparecem resolvidos, com uma deformação de $\lambda = 4.1$ . ....	142
Figura 5-68 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR3 em repouso. ....	143
Figura 5-69 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR3 após a rotação de 90° das duas amarras. Observa-se um ligeiro aumento da largura da banda a meia altura de 126 para 134 Hz. ....	143
Figura 5-70 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR3 por rotação das amarras em 180°. Observa-se que a largura a meia altura da banda, 142 Hz, aumentou proporcionalmente à deformação. ....	143
Figura 5-71 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR3 por rotação das amarras em 270°. Aparecimento do dobleto, embora com uma resolução muito pobre, a existência dos dois picos esperados não é evidente. ....	144
Figura 5-72 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR3 por rotação das amarras em 360°. A separação dos picos do dobleto torna-se mais evidente. ....	144
Figura 5-73 - Com o aumento deformação a separação dos picos vai aumentando e a resolução do dobleto vai melhorando. Para a amostra NR3, com $\lambda = 1.9$ , os indícios	

experimentais da existência do segundo dobleto aparecem com a variação da forma da banda direita. ....	144
Figura 5-74 – Com $\lambda=2.2$ , na forma da banda do lado direito é notório a existência de sobreposição de dois picos, enquanto a banda da esquerda não se observa alterações evidentes para além do aumento da resolução e da separação em relação à outra banda. ....	145
Figura 5-75 – A melhoria da resolução do dobleto torna as duas bandas mais simétricas. É evidente agora a existência da sobreposição de dois picos na banda direita, enquanto se observa já um efeito semelhante na banda esquerda. ....	145
Figura 5-76 – Com $\lambda = 2.7$ o primeiro dobleto está praticamente separado. Na banda da direita encontra-se já razoavelmente definido um segundo pico, e na banda esquerda as alterações de forma são inequívocas da existência de uma sobreposição de picos. ....	145
Figura 5-77 – Com $\lambda = 3.1$ o ordenamento orientacional é suficiente para que o do segundo dobleto apareça já razoavelmente definido. Na banda direita o segundo pico é bem evidente, a banda esquerda aparece agora também um outro pico, com muito menor resolução mas a suficiente para se tornar evidente. ....	146
Figura 5-78 – A existência dos dois dobletos é agora evidente. O primeiro dobleto encontra-se já completamente separado. ....	146
Figura 5-79 – Com a deformação máxima alcançada nesta experiência aparecem já os dois dobletos bem resolvidos. ....	146
Figura 5-80 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR4 em repouso. ....	147
Figura 5-81 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR4 após a rotação em $90^\circ$ das duas amarras. Observa-se uma ligeira deformação da banda. ....	147
Figura 5-82 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR4 por rotação das amarras em $180^\circ$ . Observa-se que a deformação da banda torna-se mais vincada. ....	148
Figura 5-83 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR4 por rotação das amarras em $270^\circ$ . Aparecimento do dobleto muito melhor definido que nas duas amostras anteriores. ....	148
Figura 5-84 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR4 por rotação das amarras em $360^\circ$ . O afastamento dos picos do dobleto é evidente, observa-se já uma alteração da forma da banda da direita. ....	148
Figura 5-85 – Com $\lambda = 1.9$ , a banda da direita já exhibe o pico, embora mal resolvido, referente ao segundo dobleto, a banda da esquerda mostra uma deformação acentuada. ....	149
Figura 5-86 – Com $\lambda=2.2$ o ordenamento orientacional é suficiente para que o do segundo dobleto apareça já razoavelmente definido. ....	149
Figura 5-87 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR5 em repouso. ....	149
Figura 5-88 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR5 após a rotação em $90^\circ$ das duas amarras. Observa-se uma ligeira deformação da banda. ....	150
Figura 5-89 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR5 por rotação das amarras em $180^\circ$ . Aparecimento do dobleto muito bem definido a uma deformação menor que em qualquer uma das outras amostras. ....	150
Figura 5-90 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR5 por rotação das amarras em $270^\circ$ . A resolução do primeiro dobleto é nitidamente mais rápido que nas amostras anteriores. ....	150
Figura 5-91 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR5 por rotação das amarras em $360^\circ$ . O primeiro dobleto encontra-se praticamente resolvido e são já notórios os picos referentes ao segundo dobleto. ....	151
Figura 5-92 – Os picos referentes aos dois dobletos, com uma razão de deformação de apenas 1.9, são evidentes. ....	151
Figura 5-93 – No limite da deformação os picos do segundo dobleto apresentam uma resolução maior sendo evidente o afastamento dos picos dos dois dobletos. ....	151
Figura 5-94 – Afastamento dos picos do primeiro dobleto, $\Delta_{v2}$ , em função da razão de deformação. A preto a regressão linear realizada apenas para os pontos compreendidos no	

intervalo $1.3 \leq \lambda \leq 2.5$ , passando na origem. A linha a laranja sobreposta corresponde ao ajuste da Eq. 3.16 aos pontos experimentais compreendidos naquele intervalo. ....	152
Figura 5-95 – Definição do ângulo $\alpha$ na molécula de 1,2-diclorobenzeno-d <sub>4</sub> , definido pelo eixo da interação quadrupolar ao longo da ligação carbono-deutério e pelo eixo de simetria $C_2$ . ....	154
Figura 5-96 – Correlação entre os resultados obtidos com a experiência de $^1\text{H}$ RMN e $^2\text{H}$ RMN. ....	156
Figura 5-97 – Correlação entre os resultados obtidos por aplicação do modelo da rede conforme aplicado às curvas de tensão-deformação do ensaio de tração uniaxial (ensaio mecânico), e o mesmo tipo de ensaio monitorizado pela interação quadrupolar ( $^2\text{H}$ RMN). ....	156
Figura B-1 – Curva de correlação entre o logaritmo do módulo de Young e a dureza em GIDB. <sup>168</sup> ....	185

## Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Formulações dos compostos de NR (phr). .....	62
Tabela 4.2 - Características de vulcanização dos compostos de NR.....	67
Tabela 4.3 – Resultados do ensaio de inchamento (entre parênteses o desvio padrão). .....	70
Tabela 4.4 – Resultados do ensaio de Dureza. ....	72
Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de tracção uniaxial (entre parênteses o desvio padrão). .....	73
Tabela 4.6 – Resultados dos ensaios dinâmicos (entre parênteses o desvio padrão). .....	76
Tabela 4.7 – Tempo em que o decaimento da magnetização transversal atingiu o valor $1/e$ de $M_0$ . .....	83
Tabela 4.8 – Resultados do desdobramento quadrupolar do deutério em elastómeros deformados. ....	93
Tabela 5.1 – Resultados da estimativa densidade média de reticulação pela determinação do módulo de Young.....	98
Tabela 5.2 - Resultados da estimativa da densidade média de reticulação pelo modelo da rede conforme. ....	105
Tabela 5.3 - Resultados estimativa da densidade média de reticulação pelo modelo da rede fantasma. ....	109
Tabela 5.4 - Resultados da estimativa da densidade média de reticulação pelo modelo de Kuhn e Grün. ....	116
Tabela 5.5 – Determinação da densidade média de reticulação através de ensaios dinâmicos. ....	116
Tabela 5.6 – Resultados da estimativa da densidade média de reticulação pela equação de Flory-Rhener (entre parênteses o desvio padrão). ....	117
Tabela 5.7 – Valor estimado dos parâmetros do modelo Cohen-Addad. ....	130
Tabela 5.8 – Valor estimado dos parâmetros do modelo Sotta. ....	130
Tabela 5.9 – Valor estimado dos parâmetros do modelo BPP/Anderson-Weiss. ....	130
Tabela 5.10 – Resultados da massa molecular média e da densidade média de reticulação, obtidas com o modelo Cohen-Addad. ....	133
Tabela 5.11 - Resultados da massa molecular média e da densidade média de reticulação, obtidas com o modelo Sotta. ....	133
Tabela 5.12 - Resultados da massa molecular média e da densidade média de reticulação, obtidas com o modelo BPP/Anderson-Weiss. ....	133
Tabela 5.13 – Resultados dos parâmetros estimados na experiência de $^2\text{H}$ RMN. ....	154
Tabela 5.14 – Massa molar e densidade média de reticulação estimadas por $^2\text{H}$ RMN. ....	154
Tabela 0.1 – Resultados do ensaio de Dureza. ....	185



# 1 Introdução

---

Os materiais elastoméricos são uma classe importante de materiais técnicos cuja utilização incontornável em inúmeras aplicações, desde produtos simples sem grandes especificações técnicas, até produtos de tecnologia avançada como os pneus, passando por tubagens para vários tipos de líquidos, amortecedores, calçado, juntas para construção civil ou vedantes para motores,<sup>1-3</sup> justifica o interesse científico e tecnológico. Actualmente a compreensão das suas características, sobretudo do seu típico comportamento mecânico, é um desafio que a ciência ainda não ultrapassou.<sup>4</sup>

A característica mais relevante dos elastómeros é a capacidade de recuperarem quase instantaneamente as suas dimensões originais após grandes deformações em compressão ou estiramento. Mas os elastómeros são também caracterizados por uma grande tenacidade sob tensões estáticas ou dinâmicas, grande resiliência, uma elevada resistência à abrasão, impermeabilidade à água e ao ar e, em muitos casos, uma alta resistência ao inchamento em solventes e ao ataque químico. Acresce que estas propriedades são exibidas à temperatura ambiente e em quase todas as condições climáticas.<sup>2,5-10</sup>

No entanto, estas propriedades, ou não estão presentes ou não são evidentes nos polímeros amorfos que lhes dão origem, normalmente classificados como borrachas.<sup>3,5-7,9-16</sup> As borrachas só adquirem o comportamento de elastómero após reacção química com um agente reticulante, na qual um aglomerado entrelaçado e desordenado de macromoléculas, com forças de coesão intermolecular muito fracas,<sup>6,9,17</sup> é transformado num sistema também amorfo, mas agora muito

mais coeso, devido às ligações químicas covalentes que se estabelecem entre cadeias moleculares adjacentes, funcionando, na maioria das vezes, o agente reticulante como ponte entre as cadeias.<sup>3,5,7,18-20</sup> As cadeias ligadas entre si formam deste modo uma rede tridimensional aleatória, onde se torna impossível definir as distâncias topo a topo das cadeias originais que podem agora ser consideradas como infinitas.<sup>6,9,10</sup>

Esta microestrutura reticulada irá, desde logo, restringir irreversivelmente a fluência das cadeias entre si, conferindo deste modo um carácter predominantemente elástico a um material que era predominantemente viscoso, e, ao diminuir o volume livre entre as macromoléculas, aumentar a sua impermeabilidade. Por outro lado a reacção química entre o agente reticulante e as cadeias moleculares ocorre com os grupos mais reactivos das macromoléculas, melhorando a resistência do material ao ataque químico.

A reacção química em causa é denominada por cura ou reticulação do polímero, e, no caso das borrachas, é sobretudo designada por vulcanização, por ter sido originalmente conseguida por Goodyear e Hancock na segunda metade do século XIX, por acção de enxofre e calor.<sup>3,5,10,12,19</sup> Hoje, para além do sistema de vulcanização por enxofre, as borrachas podem ser reticuladas por variados processos, sendo mais divulgadas as reticulações promovidas por óxidos metálicos, peróxidos, aminas secundárias, radiação de alta energia e, mais recentemente por ultra-sons.<sup>21-23</sup> A utilização de cada um deles depende, em primeira análise, da estrutura química da borracha, mas o critério de escolha também obedece a condicionantes do processo de fabrico ou de utilização do produto final. No entanto a vulcanização com enxofre continua a ser a mais utilizada pela indústria.

O facto de a vulcanização ser determinante no comportamento destes materiais é a razão porque, quer do ponto de vista científico quer do tecnológico, existe um forte interesse em compreender os mecanismos químicos da vulcanização,<sup>1,19,21,22,24</sup> a microestrutura dela resultante<sup>1,19,25-28</sup> e correlacionar este conhecimento com as propriedades do produto final.<sup>1,4,29-31</sup> Para o conseguir, o parâmetro chave é, reconhecidamente, a densidade de reticulação média das redes elastoméricas, isto é a média do número de moles de moléculas por unidade de volume.<sup>4,6,7,9,10,16-18,29,32,33</sup> Neste contexto, entende-se por molécula uma sub-cadeia,<sup>9,32,34-38</sup> definida como um fragmento de cadeia compreendido entre dois pontos de reticulação.<sup>6,9,10</sup>

A caracterização química das estruturas formadas durante o processo de vulcanização tem sido uma aproximação seguida para determinar a densidade de reticulação, mas as dificuldades experimentais devido à insolubilidade dos elastómeros e às limitações das técnicas de análise utilizadas têm limitado o sucesso desta via.<sup>1,15,19,25-28,39,40</sup> Recentemente, a introdução de técnicas espectroscópicas na análise química destes materiais,<sup>25</sup> sobretudo as técnicas de análise no estado



sólido da ressonância magnética nuclear de Carbono-13,  $^{13}\text{C}$  RMN, revelaram-se especialmente úteis para perceber a heterogeneidade e o carácter aleatório das redes elastoméricas,<sup>6,10,16,25,41-48</sup> mas não para caracterizar as redes no que diz respeito à densidade de reticulação.<sup>1,19,26-28,39,40</sup>

Actualmente, as teorias clássicas da elasticidade da borracha, aplicadas na interpretação dos resultados experimentais obtidos em ensaios mecânicos, são ainda a ferramenta mais utilizada para estimar aquele parâmetro. No entanto estas teorias são baseadas em modelos de redes perfeitamente homogêneas e isentas de defeitos, o que não corresponde à realidade dos materiais com interesse para a indústria, ou mesmo da maioria dos produzidos em laboratório. Este facto faz com que a determinação da densidade de reticulação recorrendo a esta metodologia apenas reflita o comportamento dos materiais para pequenas deformações, falhando na previsão dos seus comportamentos para médias e grandes deformações.<sup>4,49-52</sup>

Uma via para tentar ultrapassar esta limitação surgiu a partir de estudos de difusão molecular, tendo em consideração o modo como os impedimentos topológicos existentes nas redes poliméricas, com origem nos entrelaçamentos ou na reticulação das cadeias, restringem o movimento das sub-cadeias, limitando assim o número de conformações possíveis e fazendo com os movimentos intramoleculares sejam anisotrópicos na escala de tempo da espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN.<sup>53-59</sup> O desenvolvimento de técnicas mais elaboradas de RMN de sólidos, para a monitorização da relaxação da magnetização transversal dos núcleos de hidrogénio, permitiu constatar que este decaimento é sensível ao grau de restrição dos movimentos moleculares, e, portanto, ao número de restrições topológicas existentes numa rede elastomérica.<sup>51,53,54,60</sup> Os modelos moleculares elaborados por Cohen-Addad<sup>37,38,61</sup> e por Sotta e colaboradores<sup>29</sup> permitem, desde que a relaxação transversal da magnetização seja controlada por interacções dipolares, relacionar quantitativamente a forma como a magnetização transversal decai em função do tempo com a densidade de reticulação média das redes elastoméricas. Aplicações destes modelos, com o objectivo de determinar densidades de reticulação, já foram realizadas, com ambos, para redes elastoméricas de polibutadieno,<sup>38,62</sup> tendo o modelo de Sotta sido também testado com elastómeros de estireno butadieno,<sup>29</sup> SBR.

Outro método, utilizando RMN de sólidos e igualmente baseado na dinâmica molecular, passível de ser aplicado na determinação da densidade de reticulação, tem por base a observação do efeito no espectro do deutério dos constrangimentos topológicos aos movimentos moleculares associados a uma deformação imposta à rede elastomérica, com o objectivo de induzir um certo grau de orientação e de ordem local nas sub-cadeias. O fenómeno observado consiste no desdobramento do sinal de RMN dos núcleos de deutério, por acção do quadrupolo eléctrico,

quando se atinge uma determinada deformação, aumentando a separação dos picos em função da deformação aplicada<sup>59,63-68</sup>. Os modelos teóricos desenvolvidos por Deloche e Sotta<sup>34,22,69</sup> e Brereton<sup>65,66,70-76</sup> permitem determinar a densidade de reticulação média de um elastómero a partir da análise da evolução da distância entre picos em função da razão de deformação. O modelo de Deloche e Sotta, tanto quanto é do nosso conhecimento, foi sobretudo aplicado com polidimetilsiloxano,<sup>34,35,63,64</sup> tendo sido no entanto, publicado um trabalho por Deloche e Samulski, utilizando polisopreno,<sup>77</sup> onde demonstra a possibilidade de utilização de sondas moleculares deuteradas, para estudos de ordem induzida por esforços mecânicos em polímeros comerciais, por <sup>2</sup>H NMR. O modelo de Brereton, já foi aplicado à borracha natural por Rault e colaboradores.<sup>78</sup> Devido a este facto e porque obrigava a uma abordagem experimental diferente daquela que seguimos não foi abordado neste trabalho.

As hipóteses que pretendemos averiguar neste estudo são:

- Os modelos propostos por Cohen-Addad e por Sotta e colaboradores podem ser aplicados a um polímero mais complexo como a borracha natural, onde coexistem interacções dipolares entre núcleos de hidrogénio pertencentes a grupos metilo, metileno e metino, com uma microestrutura composta por uma rede tridimensional marcada por uma grande heterogeneidade, e cujos lotes industriais são caracterizados por uma grande polidispersidade e possuidores de impurezas em quantidade apreciável relativamente aos polímeros sintéticos.
- São os valores apurados para a densidade de reticulação média, utilizando os modelos anteriores, concordantes. Como se correlacionarão ambos os modelos com um terceiro modelo semi-empírico, mais experimentado, baseado na mesma técnica de <sup>1</sup>H RMN e já utilizado com elastómeros de borracha natural.<sup>79-83</sup>
- O modelo proposto Deloche e Sotta para <sup>2</sup>H NMR pode ser aplicado ao mesmo polímero, tendo em conta as condicionantes já mencionadas, com a excepção do problema da diversidade das interacções dipolares, mas a ter que lidar com o facto de se tratar de um polímero auto-reforçante e com a necessidade de se utilizar sondas moleculares deuteradas<sup>72,84-86</sup> em virtude de se tratar de um material comercial que não tem deutério na sua composição química.
- A aplicabilidade dos três modelos anteriores está limitada pelo grau de cura dos materiais.

- A densidade de reticulação média estimada a partir de medições macroscópicas em ensaios mecânicos, são comparáveis com a estimada a partir de grandezas microscópicas proporcionadas pelas medidas de RMN.

Para este estudo preparou-se uma série de oito materiais elastoméricos, com diferentes densidades de reticulação, a partir de um lote industrial de borracha natural, NR, vulcanizados por um sistema acelerado de vulcanização por enxofre, constituindo a conjugação deste polímero com este tipo de sistema de vulcanização o processamento mais utilizado pela indústria da borracha.<sup>5,16,19,87,88</sup> Para evitar introduzir variáveis no sistema, não foram utilizadas cargas reforçadoras, o ciclo de mistura foi o mesmo para todos os materiais e a formulação apenas foi alterada nas concentrações de enxofre e acelerador, mantendo-se constante a razão da concentração entre estes. A única componente no processamento significativamente diferente entre os vários materiais, foram os tempos de vulcanização utilizados para cada um deles, que foram ditados pelo estudo reológico precedente.

O comportamento mecânico dos materiais foi avaliado através de ensaios de dureza, tracção uniaxial, ensaios dinâmicos em corte e ensaios de inchamento. Os resultados no que diz respeito à determinação da densidade de reticulação média foram tratados no âmbito da clássica teoria cinética da elasticidade da borracha, recorrendo aos modelos da rede fantasma, da rede conforme e de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n para o estudo das curvas de tensão-deformação dos ensaios de tracção uniaxial e à equação de Flory-Rhener para os ensaios de inchamento.

As observações de  $^1\text{H}$  RMN foram realizadas com o recurso a ecos de Hahn para o traçado das curvas de relaxação, sendo que a técnica de  $^2\text{H}$  RMN obedeceu a uma metodologia inovadora de modo a conseguir que as sucessivas deformações impostas ao material e posterior observação de RMN, fossem feitas em contínuo sem necessidade de retirar o provete do interior do espectrómetro e com um tempo de relaxação mecânica mínimo. Para isso foi projectado e construído um dispositivo de tracção que se adaptava à cabeça da sonda de RMN e que era accionado por acção de um motor passo a passo instalado no exterior do espectrómetro sendo controlado a partir da consola do espectrómetro.

Este trabalho encontra-se estruturado do seguinte modo. Na secção 2 é feita uma breve introdução teórica sobre os materiais elastoméricos onde será abordada a teoria cinética ou molecular da elasticidade da borracha e os modelos que irão ser utilizados para a determinação da densidade de reticulação dos materiais por esta via. Na secção 3 são introduzidas as técnicas de

RMN e os modelos para análise dos resultados obtidos. As amostras e os procedimentos experimentais são descritos na secção 4, e os resultados discutidos na secção 5. A secção 6 apresenta as conclusões e a secção 7 as perspectivas de trabalho futuro.

## 2 Materiais Poliméricos

---

A massa molar mínima para que uma substância possa ser tomada como um polímero é de  $25 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ,<sup>6,10</sup> sendo que os polímeros comerciais têm massas molares médias,  $M_c$ , entre  $1 \cdot 10^5$  e  $1 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ .<sup>3,9</sup> É em grande medida devido às dimensões e à flexibilidade das suas moléculas que os polímeros apresentam as propriedades que os fizeram tecnologicamente tão importantes e onnipresentes no nosso quotidiano.

### 2.1 *Configurações e conformações das cadeias poliméricas*

Para descrever a estrutura de uma cadeia polimérica, devido à sua dimensão e flexibilidade, é necessário definir a configuração e conformação da macromolécula. A configuração descreve a posição relativa dos átomos na molécula e é definida pelo método de polimerização, sendo necessário para a modificar, uma reacção química que obrigue a uma quebra e formação de novas ligações químicas. A conformação diz respeito à orientação espacial dos átomos numa cadeia de configuração bem definida, e, pode ser alterada pela simples rotação isomérica dos átomos em torno de ligações covalentes simples.<sup>2,6,7,9,10,12,89</sup> Numa macromolécula o número de ligações covalentes simples é grande o que implica poder assumir um grande número de conformações, por exemplo,

uma cadeia de polietileno com 20000 ligações covalentes simples C-C e livre de qualquer restrição, pode atingir  $10^{9540}$  conformações.<sup>6</sup>

A estrutura molecular é determinante para as propriedades dos polímeros, os que apresentam cadeias lineares e com configurações suficientemente regulares são susceptíveis de cristalizar parcialmente a temperaturas suficientemente baixas, que pode ser a temperatura ambiente. Isto é, as suas cadeias podem exibir domínios de conformações ordenadas, originando cristalites,<sup>5,12,13</sup> muito mais estáveis que outras e, conseqüentemente, preferencialmente adoptadas pelas macromoléculas. Devido a esta estrutura, estes materiais têm uma menor flexibilidade e uma maior tenacidade. Nos polímeros com estrutura amorfa, ou que se encontrem num estado fundido, a existência de muitas conformações estáveis com barreiras energéticas da ordem da energia térmica das macromoléculas,  $KT$ , onde  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta (ver Figura 2-1), torna o leque de conformações possíveis tão vasto que se admite que as cadeias poliméricas podem adoptar qualquer conformação possível em qualquer instante, enrolando-se e entrelaçando-se umas nas outras desordenadamente. Em consequência desta estrutura amorfa criada pelos movimentos Brownianos constantes e estocásticos, estes materiais apresentam grande flexibilidade e menor tenacidade (ver Figura 2-1c)).<sup>9,10,90</sup> Saliente-se que não existem polímeros orgânicos completamente cristalinos, coexistindo sempre zonas ordenadas com zonas amorfas, sendo os termoplásticos aqueles que apresentam maior grau de cristalinidade. O polietileno de alta densidade é normalmente apontado como exemplo de polímero cristalino, com graus de cristalinidade que podem atingir valores muito acima dos 50%.<sup>91</sup>

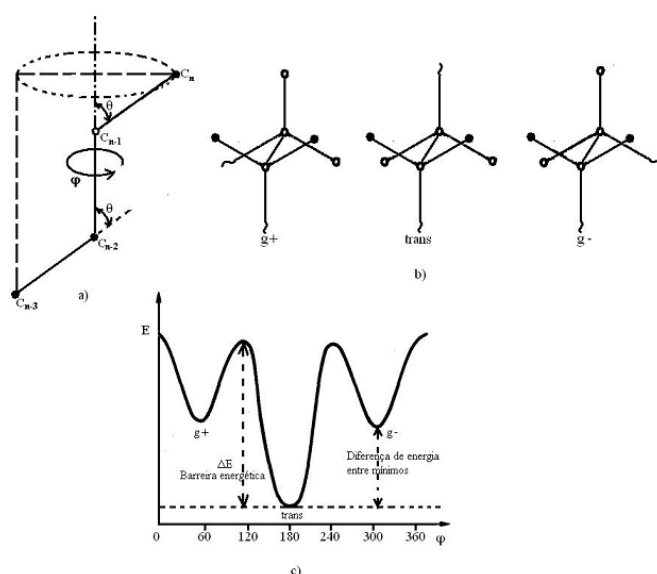


Figura 2-1- a) Representação esquemática da rotação da ligação C-C numa cadeia tipo polietileno, que origina diferentes conformações com diferentes estados de energia que dependem do ângulo  $\varphi$ . b) Representação das três conformações principais, que correspondem aos três estados com energia mínima (trans e gauche), tal como se pode observar no diagrama apresentado em c).<sup>90</sup>

Assim, para descrever o estado conformacional de uma macromolécula em movimento constante com enrolamento aleatório<sup>6,9,90,92</sup> (ver Figura 2-2) num determinado momento, torna-se necessário o recurso a métodos estatísticos para se obter o valor médio ou o valor mais provável de uma grandeza que caracterize as conformações como a distância topo a topo ou entre os extremos da cadeia.<sup>6,7,9,10</sup>

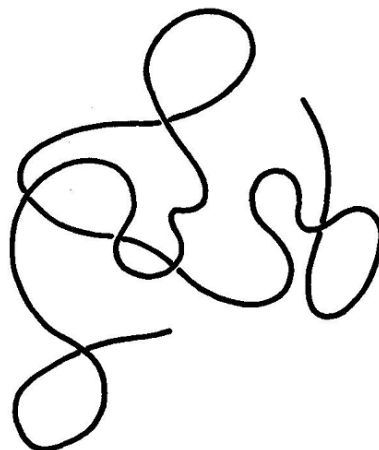


Figura 2-2 - Representação esquemática de uma cadeia enrolada aleatoriamente.<sup>90</sup>

## 2.2 A cadeia ligada livremente

Para descrever a conformação de uma macromolécula é necessário conhecer os vectores  $\mathbf{l}_i$ , com  $i = 1...n$ , que estabelecem a posição das unidades monoméricas, que constituem a sua cadeia principal por repetição (ver Figura 2-3). No entanto, os constantes movimentos da cadeia torna esta tarefa inútil. Assim, para descrever o estado conformacional da cadeia optou-se pela determinação de um parâmetro mais genérico, como o vector,  $\mathbf{r}$ , que determina a distância entre os extremos da cadeia, que é definido pela Eq. 2.1.

O vector  $\mathbf{r}$  representa a média de todas conformações possíveis ao longo do tempo para uma cadeia, ou, a média das conformações de todas as macromoléculas de um polímero num determinado instante, assumindo que não existem interações entre as cadeias. O seu comprimento é dado pela raiz da média quadrática (rms) do comprimento de uma cadeia enrolada aleatoriamente em estado de repouso,  $r_{\text{rms}} = \sqrt{\langle r^2 \rangle}$ , onde o símbolo  $\langle \rangle$  representa a média sobre todas as cadeias da amostra ou sobre todas as conformações das cadeias.<sup>6,16</sup>

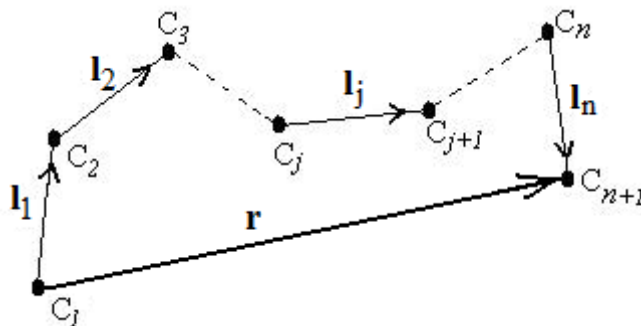


Figura 2-3 - Esquema de uma cadeia polimérica com os vectores  $\mathbf{l}_i$  que definem a posição das unidades estruturais.<sup>9</sup>

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i \quad \text{Eq. 2.1}$$

Para poder calcular  $\langle r^2 \rangle$ , o modelo da cadeia livremente ligada, assume que:

1. A cadeia real é substituída por um conjunto de pontos ligados por  $n$  ligações iguais e unidimensionais de comprimento  $l$ . Sendo,  $nl$ , o comprimento da cadeia completamente estendida.
2. Não existem restrições nos ângulos possíveis entre ligações.
3. Não existem barreiras energéticas entre as várias conformações possíveis.
4. Não existem interações de volume excluído, isto é, segmentos da cadeia podem ocupar o espaço de outros segmentos da mesma cadeia.

Assim, segundo este modelo, a dimensão da cadeia polimérica é proporcional à raiz quadrada do seu número de ligações (ver Eq. 2.2).<sup>6,9,14,16</sup>

$$r_{\text{rms}} = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{nl^2} = n^{1/2}l \quad \text{Eq. 2.2}$$

### 2.2.1 A cadeia Gaussiana

Pode ser demonstrado que para qualquer cadeia ligada livremente que cumpra as duas condições seguintes:

- $r \ll nl$ ;
- todas as conformações possíveis que a cadeia possa tomar, têm igual probabilidade,



a distribuição da probabilidade do comprimento do vector  $\mathbf{r}$ , obedece a uma estatística Gaussiana,<sup>7,9,16,17,90</sup> onde a distância mais provável entre os extremos da cadeia (ver Figura 2-4) é

$$\text{dada por } r_p = \sqrt{\frac{2nl^2}{3}} \quad .^{6,16}$$

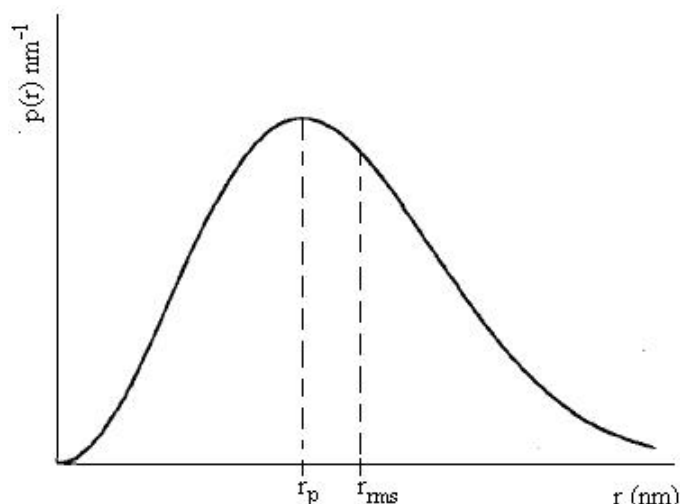


Figura 2-4 - Função de distribuição radial Gaussiana.<sup>14</sup>

## 2.3 A cadeia ligada livremente estatisticamente equivalente

O modelo de cadeia discutido anteriormente é um modelo idealizado. Numa cadeia real, as ligações químicas estão restringidas aos respectivos ângulos de ligação, existem restrições estereoquímicas à livre rotação e cada ligação ocupa um volume finito que está vedado a qualquer outra (efeito do volume excluído). Contudo é possível demonstrar que o modelo da cadeia Gaussiana é válido para descrever qualquer cadeia real, desde que esta seja suficientemente longa, seja qual for a natureza das ligações da cadeia principal e as restrições à livre rotação.<sup>6,7,9,14,16</sup> O efeito do volume excluído, em termos estatísticos, não perturba o valor de  $r_{rms}$  nos polímeros fundidos ou amorfos.<sup>6,9,10,17,90</sup> Este efeito é relevante no caso de uma molécula isolada, levando ao aumento da distância entre os extremos da cadeia devido ao efeito repulsivo entre os segmentos (ver Figura 2-5), mas quando se considera o material, o facto de as cadeias se encontrarem rodeadas por outras cadeias iguais, leva a que o efeito do volume excluído em média seja nulo.<sup>9,10,17,90</sup>

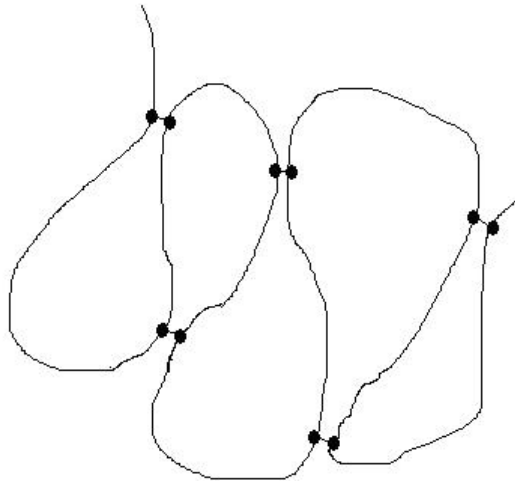


Figura 2-5 - Interações de volume excluído.

Assim, para qualquer cadeia real, pode ser escolhida uma cadeia ligada livremente equivalente (ver Figura 2-6), também designada por cadeia de Kuhn, de modo a que ambas tenham o mesmo comprimento quando completamente estendidas e o mesmo  $r_{rms}$ , escolhendo para tal os valores adequados de  $n$  e  $l$  segundo as seguintes condições,<sup>7,9,16</sup>

$$\langle r^2 \rangle = \langle r_e^2 \rangle = n_e l_e^2 \quad \text{Eq. 2.3}$$

$$R = R_e = n_e l_e \quad \text{Eq. 2.4}$$

onde  $R$  é o comprimento da cadeia completamente estendida e o subscrito  $e$  refere-se à cadeia ligada livremente equivalente. Resolvendo o sistema de equações (Eq. 2.3 e Eq. 2.4) obtém-se

$$n_e = R^2 / \langle r^2 \rangle \quad l_e = \langle r^2 \rangle / R. \quad \text{Eq. 2.5}$$

Isto significa que se uma cadeia real for suficientemente longa, ela continua a obedecer à estatística Gaussiana, no entanto as suas propriedades médias são agora representadas por uma cadeia ligada livremente estatisticamente equivalente com  $n_e$  ligações de comprimento  $l_e$ . A  $l_e$  dá-se a designação de segmento de Kuhn,<sup>7,10</sup> e representa o mais pequeno segmento, ou unidade estrutural, que pode ser utilizado para descrever a conformação da cadeia real como uma cadeia ligada livremente, já que é o caminho mínimo a percorrer ao longo da cadeia até se perder a memória da direcção inicial, de tal modo que o segmento seguinte poderá orientar-se livremente relativamente ao seu precedente. Para polímeros flexíveis o seu valor varia entre seis e doze monómeros.<sup>10</sup>

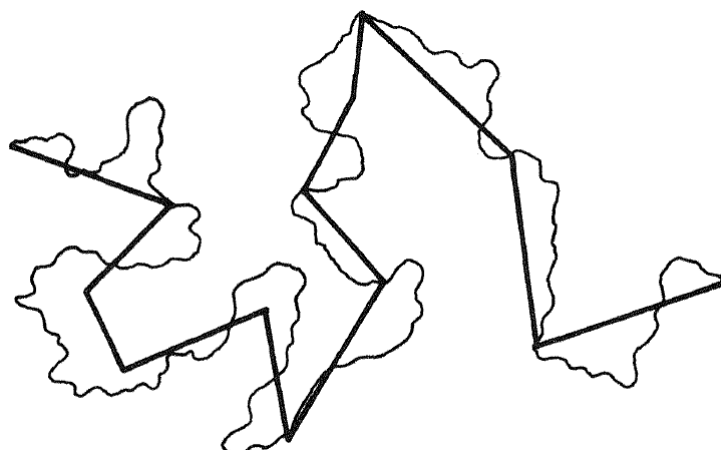


Figura 2-6 – Representação esquemática da cadeia livremente ligada estatisticamente equivalente com os segmentos de Kuhn representados pelos traços mais grossos.<sup>9</sup>

O segmento de Kuhn é também uma expressão da flexibilidade das cadeias pois quanto maior menos flexível é a cadeia real <sup>93</sup>. Outro parâmetro indicativo da flexibilidade da cadeia, é o número de ligações covalentes simples da cadeia principal que estão incluídas num segmento de Kuhn, normalmente simbolizado por  $c_{\infty} = n/n_e$ .<sup>62,80,82,94</sup>

## 2.4 A dinâmica das cadeias

Nos polímeros a auto difusão das macromoléculas é um processo complexo que depende basicamente do tamanho das moléculas e da sua flexibilidade. Em termos de dinâmica, a flexibilidade das cadeias pode ser definida pelo tempo de transição entre conformações, que por exemplo, pode ser o tempo da transição de um grupo metilo entre as duas posições equivalentes (ver Figura 2-1) ou da rotação de 180° de um anel benzénico em torno de duas ligações colineares que o ligam à cadeia molecular. À temperatura ambiente, o grupo metilo pode girar com uma frequência de  $10^9 \text{ s}^{-1}$  e o anel benzénico no policarbonato pode girar com uma frequência superior a  $10^6 \text{ s}^{-1}$ .<sup>6</sup> Estes movimentos são casos particulares dos movimentos Brownianos, resultando de processos estocásticos que dependem da temperatura e da barreira energética,  $\Delta E$ , que separa as conformações (Figura 2-1c)). Se a barreira energética é da ordem da energia térmica, as isomerizações ocorrem em tempos, na ordem dos  $10^{-11} \text{ s}$ , e diz-se que a cadeia é dinamicamente flexível.<sup>90</sup> Se por outro lado a barreira é maior, os tempos entre transições torna-se exponencialmente mais longo e as moléculas progressivamente mais rígidas.<sup>6</sup>

### 2.4.1 O modelo de Rouse

A teoria de Rouse descreve a dinâmica das cadeias poliméricas, em soluções diluídas, a partir dos movimentos Brownianos dos seus monómeros. O modelo em que se baseia, descreve a cadeia como uma sucessão de  $N$  pérolas intercaladas por molas (ver Figura 2-7), onde cada conjunto de uma mola e uma pérola representa uma sub-cadeia, ou unidade de Rouse, que obedece aos seguintes pressupostos:<sup>10,17,90</sup>

1. A sub-cadeia, é suficientemente grande para obedecer a uma estatística Gaussiana. A mola não possui volume e as pérolas representam o volume concentrado da sub-cadeia, sobre a qual são exercidas as forças em jogo no sistema.<sup>16</sup>

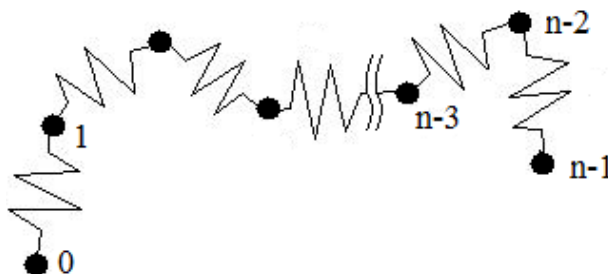


Figura 2-7 - Modelo da cadeia de pérolas e molas de Rouse.

2. Assume-se que a cadeia polimérica é uma cadeia fantasma, isto é, o efeito do volume excluído é ignorado, as cadeias podem atravessar o espaço ocupado por outra como se aquela não existisse.
3. As forças em jogo actuam apenas a nível local. Cada pérola está sujeita apenas às forças que são exercidas pelas molas adjacentes, que tendem a restabelecer a posição de equilíbrio da pérola no estado não perturbado, e pela resistência do meio ao seu movimento, que é proporcional ao seu coeficiente de atrito e à sua velocidade.
4. O coeficiente de atrito da pérola assim como o tamanho e a força da mola dependem do número de monómeros que compõem a sub-cadeia.

Segundo este modelo, uma cadeia finita possui  $N$  modos de vibração, isto é,  $N$  tipos de movimento, cada um caracterizado com um tempo de relaxação característico, sendo que o tempo de relaxação mais longo - correspondente ao afastamento, de qualquer uma das unidades dos extremos, em relação à cadeia - é proporcional ao quadrado da massa molar de toda a cadeia,<sup>9,17,90</sup>

$$\tau_r \propto M_c^2.$$

No entanto, apesar da importância deste modelo para estabelecer a associação de comportamentos típicos dos materiais poliméricos, como por exemplo a relaxação das tensões, com a dinâmica das cadeias, a teoria não abrange os movimentos de difusão do centro de massa das cadeias, muito mais lentos porque envolvem o movimento colectivo de toda a cadeia e as interações entre cadeias,<sup>10,50,56</sup> e não tem em conta as restrições ao movimento provocados por entrelaçamentos ou reticulações, que nas redes elastoméricas ou em soluções concentradas dificilmente podem ser ignoradas. O modelo posterior que procura ultrapassar estas limitações, é o modelo de reptação de De Gennes.<sup>13,16,17,90,95</sup>

## 2.4.2 O modelo de reptação

Para lidar com o efeito das restrições ao movimento das cadeias na dinâmica molecular, provocadas pela presença de outras cadeias que em soluções concentradas, polímeros fundidos ou nos elastómeros formam entrelaçamentos, físicos ou químicos no caso dos polímeros curados, que dão origem a uma rede de obstáculos mais ou menos fixos no tempo e no espaço, foi avançado o modelo de reptação.<sup>17,90,95-97</sup>

De acordo com esta teoria, a presença de cadeias adjacentes e os entrelaçamentos existentes entre elas formam uma rede de obstáculos que confinam uma dada cadeia linear, a um espaço ao qual se associou um conceito de tubo (ver Figura 2-8).<sup>17,90</sup> A cadeia movimenta-se nesse tubo, serpenteando entre os obstáculos sem nunca os atravessar, numa dinâmica pautada por diferentes tempos de relaxação,<sup>9,10</sup> difundindo no interior do tubo, que, por sua vez, se vai renovando à medida que a cadeia abandona o tubo inicial, com uma frequência que depende da temperatura, da concentração e da massa molar. Segundo este modelo o tempo de relaxação mais longo, que é o tempo necessário para que a cadeia se desloque numa distância igual ao comprimento do seu contorno inicial,<sup>9,95-98</sup> ou o tempo necessário para a renovação de todas as suas configurações,<sup>95,97,99</sup> é proporcional ao cubo da massa molar,  $\tau_d \propto M_c^3$ .

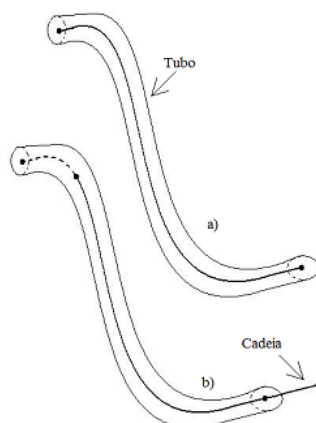


Figura 2-8 - Representação esquemática da cadeia inserida no tubo. a) Na posição inicial. b) Após movimento de reptação para a direita.<sup>90</sup>

Actualmente, aceita-se a descrição da dinâmica das cadeias de polímeros de alto peso molecular baseada numa divisão da cadeia em sub-cadeias, suficientemente grandes para apresentarem um comportamento Gaussiano, caracterizadas pelos seus vectores topo a topo. Os movimentos intramoleculares exibem uma hierarquia que pode ser analisada considerando três escalas de tempo<sup>99</sup> associadas quer ao tamanho dos segmentos da cadeia que neles participam quer à amplitude do movimento:

1. Na menor escala de tempo, na ordem dos  $10^{-12}$  a  $10^{-9}$  s,<sup>56</sup> encontram-se os movimentos rápidos locais que ocorrem ao nível dos monómeros das sub-cadeias, comparáveis aos movimentos das moléculas dos líquidos, e são independentes da massa molar da cadeia. Estes movimentos não implicam um deslocamento significativo da cadeia, e os vectores topo a topo das sub-cadeias podem ser considerados fixos no espaço.<sup>99</sup>
2. Na escala intermédia, na ordem dos  $10^{-6}$  s,<sup>56</sup> estão os movimentos do tipo Rouse que dão origem a reorientações das sub-cadeias.
3. Finalmente, numa escala de tempo incomparavelmente maior, que pode atingir as dezenas de segundos,<sup>56</sup> encontram-se os movimentos que envolvem processos cooperativos intermoleculares, provocando a reconfiguração da cadeia como um todo, e que implicam a sua difusão em torno dos entrelaçamentos através de movimentos de reptação.

## 2.5 Materiais elastoméricos

As borrachas são polímeros de alta massa molar, com cadeias lineares, flexíveis e forças intermoleculares do tipo Wan der Walls. Em repouso, constituem um sistema com uma estrutura completamente amorfa, de elevada entropia. Devido às fracas forças de coesão, à linearidade e à liberdade rotacional das cadeias, estas encontram-se enroladas aleatoriamente e com um nível elevado de entrelaçamentos.<sup>6,9,17</sup>

Para que os polímeros se apresentem no estado de borracha,<sup>13</sup> é necessário que a temperatura de utilização esteja acima de um limite designado por temperatura de transição vítrea, Tg. Abaixo desta temperatura, sofrem uma transformação abrupta das suas características, devido ao quase bloqueamento dos movimentos moleculares, ficando num estado chamado vítreo.<sup>13</sup> No caso das borrachas, geralmente a Tg está muito abaixo da temperatura ambiente, encontrando-se as macromoléculas que as constituem em movimento permanente nas condições normais de utilização.<sup>5,7,9,14,20,100</sup>

As borrachas, à temperatura ambiente, são polímeros cujo comportamento pode ser comparado ao de líquidos viscosos, porque quando se lhes aplica uma solicitação mecânica deformam-se e fluem. No entanto a deformação tem duas fases. A primeira quase instantânea, é uma fase de elástica Hookeana, resultante da deformação das ligações químicas e ângulos de valência. Na segunda, o material sofrerá ainda uma deformação progressiva, retardada, não Hookeana, resultante das transições conformacionais e, posteriormente, um fenómeno de fluência associado à reptação das cadeias. Analogamente, ao ser retirada a solicitação mecânica, o material sofre uma recuperação instantânea, Hookeana, idêntica à deformação inicial, seguida de uma recuperação progressiva, retardada, não Hookeana, inferior ou igual à deformação retardada inicial, designando-se, por este comportamento, como materiais viscoelásticos.<sup>18,101</sup> Se a deformação for suficientemente extensa, atinge-se o ponto de cedência a partir do qual o material deixa de ter a capacidade de recuperar as suas dimensões originais devido à difusão das cadeias moleculares e à rotura de algumas delas. Para além deste comportamento, que para grandes e médias deformações é essencialmente viscoso, estes materiais não apresentam a estabilidade térmica e dimensional necessária para serem soluções técnicas válidas.

### 2.5.1 A vulcanização

Os polímeros virgens, catalogados na classe das borrachas têm pouca utilidade. Em regra até serem vulcanizados, não apresentam as já referidas estabilidade térmica e dimensional, a elasticidade e a tenacidade que são propriedades necessárias para a maioria das aplicações em que se reclama a sua utilização.

A vulcanização, reticulação ou cura, é a reacção química responsável pela formação de múltiplas ligações entre as cadeias adjacentes do polímero. A estrutura em rede aleatória tridimensional resultante do processo, restringe a liberdade de movimentos das cadeias moleculares e impede o seu fluxo, transformando estes materiais essencialmente viscosos em materiais essencialmente elásticos, conferindo-lhes estabilidade dimensional, capazes de suportar deformações que podem atingir os 800% e recuperar quase totalmente as suas dimensões originais, tenacidade, resiliência, resistência à abrasão, impermeabilidade à água e ao ar, em alguns casos resistência ao ataque químico, em quase todas as condições climáticas.<sup>2,5-10</sup> Em suma, é a vulcanização que torna estes materiais capazes de desempenhar a sua função nas inúmeras aplicações tecnológicas em que são utilizados actualmente.<sup>1-3</sup>

A vulcanização das borrachas é um processo químico complexo, e como tal nem todos os produtos da reacção são desejados. Assim, durante a formação da rede elastomérica ocorrem defeitos ou imperfeições que podem ter consequências no comportamento mecânico do material. Os defeitos mais comuns são o bloqueamento dos entrelaçamentos, as reticulações cíclicas e as cadeias soltas (ver Figura 2-9).<sup>9</sup>

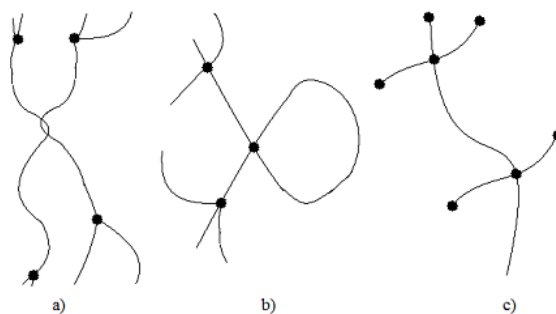


Figura 2-9 - Defeitos típicos de uma rede elastomérica. a) bloqueamento dos entrelaçamentos; b) reticulações cíclicas; c) cadeias soltas.<sup>9</sup>

Os entrelaçamentos bloqueados nas sub-cadeias podem ser considerados reticulações físicas, contribuindo para o comportamento mecânico de modo semelhante às reticulações químicas. Os outros dois defeitos não dão qualquer contribuição para o comportamento elástico do polímero, as reticulações cíclicas são o resultado de reticulações que ligam os topos ou partes da mesma cadeia,



enquanto as cadeias soltas são uma consequência de reticulações que ligam cadeias à rede apenas por um dos seus extremos.

O termo vulcanização, na tecnologia da borracha, é utilizado independentemente do sistema e dos agentes de reticulação, para referir qualquer processo de reticulação ou cura. A descoberta da vulcanização da borracha foi anunciada na década de 40 do século XIX, consistindo o processo no aquecimento de misturas de borracha e enxofre, ou no mergulho de folhas de borracha em enxofre líquido, durante longas horas.<sup>5,10</sup> A necessidade da indústria em reduzir os tempos de vulcanização, levou à introdução nas misturas de óxidos metálicos, tais como óxidos de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo como aceleradores da reacção. Embora, os aceleradores inorgânicos continuem a ser utilizados em artigos específicos de borracha natural, a descoberta do mercaptobenzotiazol (MBT) em 1921, e a constatação que o óxido de zinco catalisava a acção dos aceleradores orgânicos,<sup>5,21,22</sup> transformou a tecnologia de produção de elastómeros, não só porque permitiu a redução dos tempos de vulcanização para apenas poucos minutos, como levou à obtenção de produtos com propriedades melhoradas, devido a uma maior eficiência na utilização do enxofre como agente de vulcanização e à diminuição da degradação da borracha por oxidação, pela redução drástica do tempo de exposição ao calor.

### **2.5.1.1 A vulcanização por enxofre**

A vulcanização da borracha por enxofre, que continua a ser o processo de reticulação mais utilizado na indústria, consiste na criação de ligações químicas entre as cadeias poliméricas através de pontes de enxofre. A ligação do enxofre às cadeias moleculares é conseguida através de uma ligação covalente entre um átomo de carbono e um átomo de enxofre. Assim sendo, a reticulação por enxofre só é eficiente em polímeros que possuam monómeros insaturados nas suas cadeias, onde uma dupla ligação carbono-carbono pode ser sacrificada, passando a haver um electrão disponível para ser partilhado na formação da nova ligação covalente carbono-enxofre, sem que a cadeia polimérica seja quebrada.<sup>22</sup>

As pontes de enxofre podem ter várias estruturas (ver Figura 2-10), tais como pontes de monossulfuretos (-S-), bissulfuretos (-S-S-) ou polissulfuretos (-S<sub>x</sub>-), e ainda pendentos de sulfuretos, monossulfuretos e bissulfuretos cíclicos que são inactivos do ponto de vista

elástico.<sup>1,5,18,19,26-28</sup> A distribuição, assim como a quantidade relativa das diferentes estruturas na rede elastomérica, influencia o comportamento mecânico e térmico do material.<sup>5,9,18</sup>

As percentagens relativas das diferentes estruturas das pontes de enxofre, independentemente do sistema de aceleração utilizado,<sup>1,5,18,19,21,22,26-28</sup> são uma função da razão inicial de enxofre/acelerador. De um modo geral, se esta razão for superior a 2 (sistema convencional), obtêm-se preferencialmente pontes de polissulfuretos. Abaixo daquele valor são criadas, preferencialmente, pontes de monossulfuretos e bissulfuretos.<sup>9,18</sup>

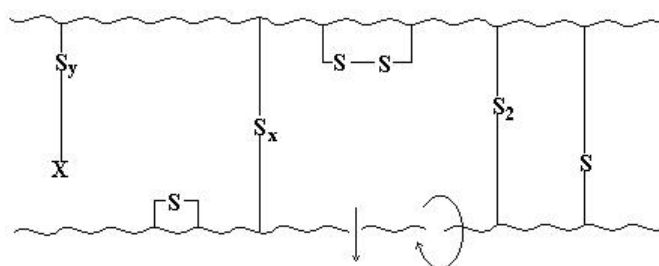


Figura 2-10 - Estruturas características das ligações reticulares de uma borracha vulcanizada por enxofre.<sup>18</sup>

## 2.5.2 Borracha natural

Durante um século, a borracha natural, NR, foi o único polímero utilizado na produção de elastómeros. Nos nossos dias, e apesar da introdução das borrachas sintéticas, representa ainda cerca de um terço da borracha utilizada na indústria.<sup>2,102</sup>

Dos hidrocarbonetos existentes na borracha natural, mais de 99.9 % é o cis-1,4 poliisopreno linear. A massa molar média varia entre 200000 a 400000  $\text{gmol}^{-1}$ , que corresponde a cadeias com cerca 3000 a 5000 unidades de isopreno.<sup>2,102,103</sup> Possui uma polidispersidade elevada, e os lotes industriais, como é característica dos produtos naturais, possuem uma concentração de impurezas apreciável. A  $T_g$  da NR não reticulada é de cerca  $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ , passando a cerca de  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  após a reticulação.<sup>91,100,103</sup>

O poliisopreno possui apenas uma ligação dupla por cada unidade de repetição (ver Figura 2-11). Estas duplas ligações e os grupos  $\alpha$ -metileno são os grupos mais reactivos nas reacções de vulcanização com enxofre. Contudo, sendo um hidrocarboneto insaturado, também pode reagir com outros agentes, oxidantes ou não. Reacções importantes são as que ocorrem com oxigénio e ozono, que degradam a borracha.<sup>2,87,100,102</sup> Em processos mecânicos de mistura em corte na presença de oxigénio, tem lugar a cisão das cadeias poliméricas. Este fenómeno é, no caso da NR, fundamental no seu processamento, sendo designado no ciclo de mistura ou processamento, por masticação.<sup>8,20,87</sup>

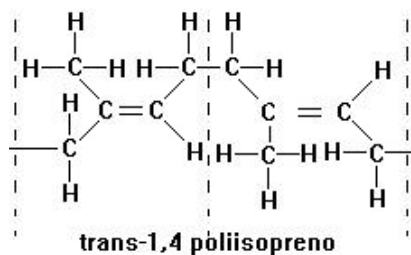
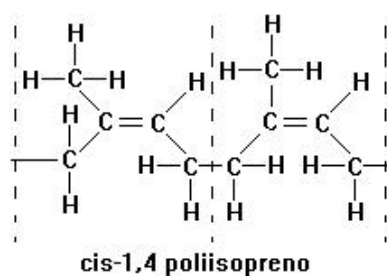


Figura 2-11 - Estereoisomerismo na borracha natural.<sup>87</sup>

Os elastômeros produzidos a partir da NR têm um excelente comportamento mecânico, possuindo características auto-reforçantes, devido à possibilidade de formação de cristalites resultante da ordem induzida na estrutura local do polímero a partir de um determinado nível de deformação, e, da regularidade das cadeias.<sup>2,5,18,78,104</sup> No entanto exibem um relativamente fraco desempenho na resistência ao ataque químico, ao inchamento por solventes e à temperatura.<sup>102</sup>

A heterogeneidade e o carácter aleatório das redes dos elastômeros de NR são acentuados devido à reactividade dos monómeros, à grande polidispersidade e à estrutura amorfa do polímero. As diferentes estruturas químicas, já identificadas,<sup>1,15,19,25-28,39,40</sup> integradas nas redes destes elastômeros são mostradas na Figura 2-12.

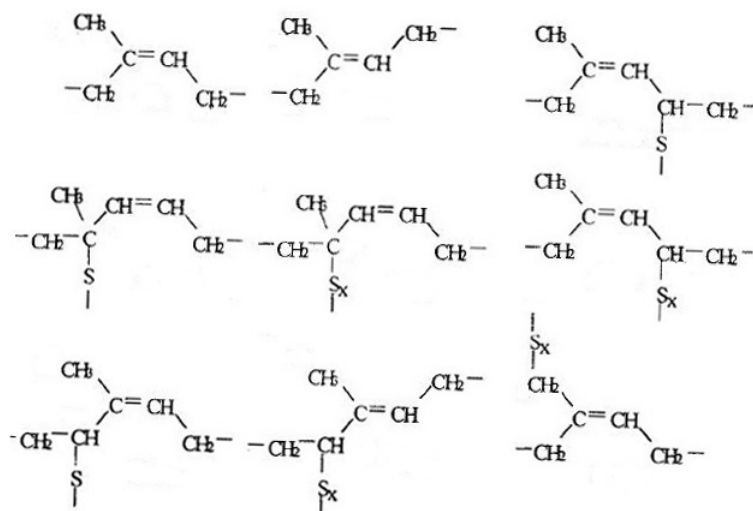


Figura 2-12 – Estruturas químicas possíveis de identificar na estrutura das redes de elastômeros de NR.<sup>26</sup>

## **2.6 Elasticidade dos materiais elastoméricos**

Uma tira de borracha vulcanizada pode ser estirada de forma que o comprimento final atinja várias vezes o seu comprimento original, por aplicação de uma tensão mecânica relativamente baixa, e quando libertada, recupera espontaneamente as suas dimensões iniciais exibindo pequena ou nenhuma deformação permanente resultante do estiramento. Este comportamento é impossível para sólidos cristalinos e vidros, que não podem ser deformados mais do que uma muito pequena fracção do seu comprimento original sem que ocorra a fractura, ou materiais dúcteis, como os metais ou termoplásticos, que podem ser sujeitos a grandes deformações sem que ocorra fractura, mas a deformação resultante do esforço mecânico é permanente. A elasticidade que os elastómeros exibem é a característica mais específica e a que mais contribui para a utilização deste tipo de materiais em aplicações técnicas.

Esta característica é consequência das suas cadeias lineares e do estado de enrolamento aleatório em que se encontram devido à sua flexibilidade. Contudo, como já se viu, estes factos não são suficientes para justificar as deformações reversíveis e instantâneas. A deformação quase instantânea implica uma grande mobilidade das cadeias para poder reagir de imediato ao estímulo mecânico, a reversibilidade da deformação só pode acontecer se a tensão mecânica não provocar o fluxo de cadeias por cedência das forças intermoleculares. Esta condição só é garantida pela reticulação das cadeias poliméricas.<sup>32</sup>

### **2.6.1 Teoria estatística ou cinética**

Existem duas aproximações diferentes para o estudo da elasticidade dos elastómeros. A teoria estatística ou cinética, que tem como objectivo explicar as propriedades elásticas dos elastómeros a partir de modelos idealizados da sua estrutura molecular, e, os modelos empíricos ou fenomenológicos, cujo principal objectivo é oferecer um tratamento matemático, mais flexível, que descreva a análise das tensões ou deformações com maior rigor, mas relegando para segundo plano as suas implicações na estrutura molecular dos elastómeros.

A primeira está intimamente ligada à física da elasticidade da borracha, e pretende relacionar as propriedades elásticas com a estrutura molecular conhecida, ou postulada, do material.

A segunda tem apenas como preocupação a mecânica da elasticidade da borracha, é baseada em postulados puramente formais, por exemplo relações tensão-deformação, que podem ou não ser suportadas pela evidência experimental, mas que não tem relação directa com a estrutura molecular do material.<sup>16,92,105</sup> Nas duas últimas décadas, fruto de aplicações de engenharia mais exigentes e da falibilidade das previsões da teoria molecular para médias e grandes deformações, têm aparecido várias propostas de novos modelos empiricos,<sup>33,105-112</sup> contudo o problema fundamental da aplicabilidade destes modelos, devido à sua especificidade, complexidade e ao nem sempre evidente significado físico dos seus parâmetros persiste.<sup>92,113</sup> Mesmo as constantes da equação de Mooney-Rivlin,<sup>114,115</sup>  $C_1$  e  $C_2$  (ver Eq. 2.6, onde  $\sigma$  é a tensão e  $\lambda$  a razão de deformação), a primeira teoria fenomenológica com implicações significativas na análise do comportamento mecânico dos elastómeros, sobretudo o amolecimento observado a médias deformações nas curvas de tensão-deformação frequentemente designado por efeito Mooney-Rivlin,<sup>33,105</sup> são, ainda hoje, alvo de polémica quanto ao seu significado físico.<sup>10</sup>

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Qualquer uma das aproximações apresenta vantagens e limitações, mas apenas a teoria estatística fornece a base para a interpretação do comportamento puramente mecânico dos elastómeros, e também para muitas outras propriedades físicas destes materiais tais como o inchamento por solventes, e vários efeitos termoelásticos e termodinâmicos.<sup>2,6,9,10,13,16,92</sup>

A teoria estatística da elasticidade dos elastómeros assume que uma cadeia polimérica de alta massa molar pode adoptar um grande número de conformações, e que uma cadeia compreendida entre dois pontos de reticulação, ou sub-cadeia, comporta-se como uma cadeia isolada que pode adoptar um número de conformações que depende da sua entropia,  $S$ , que é dada pela Eq. 2.7, designada por equação de Boltzmann, onde  $C$  é uma constante arbitrária.<sup>9</sup>

$$S = C - K \frac{3r^2}{2\langle r^2 \rangle} \quad \text{Eq. 2.7}$$

A Eq. 2.7, estabelece que a entropia diminui com o aumento da distância topo a topo,  $r$ , da cadeia. Assim, se cadeia é sujeita à acção de uma força externa que provoque um alongamento macroscópico, a distância  $r$  aumenta em relação ao estado de repouso. A uma distância  $r$  maior,

corresponde um menor número de conformações disponíveis para a cadeia, diminuindo a entropia conformacional. A cadeia irá então exercer uma força na direcção oposta à força externa, a força elástica, no sentido de diminuir a distância topo a topo de modo a alcançar de novo o estado de entropia máxima, que corresponde ao estado inicial de repouso.

O trabalho,  $w$ , necessário para, à temperatura  $T$ , mover o extremo da cadeia de uma distância  $r$  a  $r+dr$ , assumindo que a energia interna é constante, é dado pela Eq. 2.8.

$$f = \frac{dw}{dr} = -T \frac{dS}{dr} = \frac{3KTr}{\langle r^2 \rangle} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Esta equação estabelece que a força,  $f$ , necessária para manter a cadeia com a mesma distância  $r$ , é proporcional à temperatura. Se a temperatura for constante, a força é apenas proporcional ao alongamento ou à deformação, sendo portanto expectável que a cadeia possua uma elasticidade linear.<sup>10</sup>

### 2.6.1.1 Modelo da rede conforme

Desde que se assumam os seguintes pressupostos:

- a rede elastomérica é composta por  $N$  sub-cadeias por unidade de volume;
- a rede é homogénea e não tem defeitos;
- a rede é composta por cadeias livremente ligadas, que obedecem a uma estatística Gaussiana;
- cada ponto de reticulação tem uma posição média em relação à rede que é fixa em qualquer estado de deformação;
- a rede deforma em conformidade, isto é, qualquer cadeia da rede deforma na mesma extensão que a deformação macroscópica;

a teoria cinética da elasticidade demonstra que, partindo da variação da entropia de uma sub-cadeia integrada numa rede tridimensional, o trabalho efectuado ou a energia armazenada por unidade de volume durante a deformação,  $w$ , é dada pela Eq. 2.9.<sup>7,9,10,13,16,92,105,106,112,116-118</sup>

$$w = \frac{1}{2} NKT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad \text{Eq. 2.9}$$

Nesta equação  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ ,  $\lambda=L/L_0$ , onde  $L$  é a dimensão após deformação e  $L_0$  a dimensão do material em repouso, são as três principais razões de deformação (ver Figura 2-13).

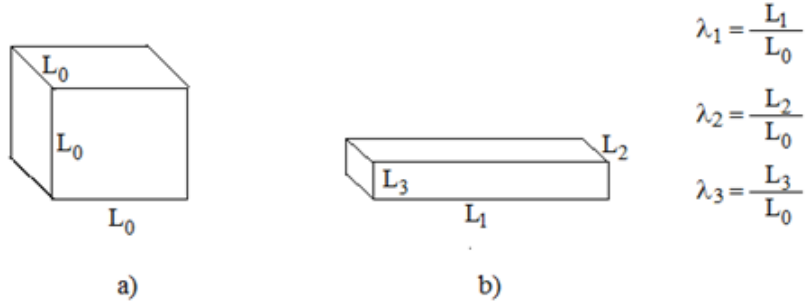


Figura 2-13 - Deformação homogênea: a) estado de repouso b) estado deformado.

Assumindo que o material é incompressível, obedecendo portanto à condição  $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$ , para o caso da extensão uniaxial, desde que a rede seja isotrópica, ao longo dos eixos laterais as deformações são iguais, obtendo-se  $\lambda_1 = \lambda$  e  $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$ . Considerando o volume total da amostra,  $V$ , e o trabalho total,  $W = wV$ , tem-se então que a força exercida sobre o volume total da amostra é dada pela Eq. 2.10,<sup>9</sup> onde  $V/L_0$  é a área transversal da amostra no estado de repouso inicial.

$$F = \frac{dW}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dL} = \frac{V}{L_0} NKT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Eq. 2.10}$$

Se a força for expressa por unidade de área,  $\sigma = F/A_0$ , obtém-se a denominada tensão nominal ou de engenharia, e a equação anterior adquire a sua forma mais usual na Eq. 2.11.<sup>10</sup>

$$\sigma = NKT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Eq. 2.11}$$

### 2.6.1.2 Modelo da rede fantasma

Com base nos mesmos pressupostos e com um modelo de rede equivalente,<sup>112</sup> normalmente designado por modelo da rede fantasma, porque é assumido que as cadeias e os pontos de reticulação podem cruzar o espaço ocupado por outros como se não tivessem existência material,<sup>16</sup> James e Guth propuseram que os pontos de reticulação não se encontram fixos nas suas posições médias na rede elastomérica mas flutuam em torno dessa posição, sem que essas flutuações sejam anuladas pela deformação da rede.<sup>10,112,116</sup> Segundo esta aproximação quando a rede se deforma, aquelas flutuações são assimétricas, alterando a distribuição inicial dos pontos de reticulação da

rede, porque os pontos de reticulação podem-se reajustar, movendo-se uns através dos outros, até alcançarem o estado de menor energia sujeito às dimensões da rede deformada.<sup>16,33,119</sup> O factor que reflecte este efeito,  $A_\phi$ , depende da funcionalidade da rede na relação tensão-deformação, dando origem à Eq. 2.12,<sup>32,113,119</sup> onde  $A_\phi = 1 - \frac{2}{\phi}$ , sendo  $\phi$  a funcionalidade da rede, isto é, o número de sub-cadeias que partem de cada ponto de reticulação. Para uma rede de funcionalidade 4,  $A_\phi = \frac{1}{2}$ , a Eq. 2.12 adquire a sua forma mais usual cuja expressão é dada pela Eq. 2.13.

$$\sigma = A_\phi NKT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$\sigma = \frac{NKT}{2} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Eq. 2.13}$$

## 2.6.2 Modificações da teoria estatística – estatística de Langevin

As Eq. 2.11 e Eq. 2.12, são válidas apenas para descrever o comportamento elástico dos elastómeros em extensão uniaxial, para alongamentos até  $\lambda < 1.3$ .<sup>6,9,10</sup> Nenhum dos modelos prevê o efeito de Mooney-Rivlin a médias deformações,<sup>33</sup> nem a zona de viragem com um crescimento muito mais rápido do módulo<sup>9</sup> na zona de maiores deformações (ver Figura 2-14) que alguns elastómeros, como os de NR, apresentam. Também não é prevista a rotura do material, já que nenhum dos modelos assume que a deformação das cadeias seja limitada.<sup>93</sup>

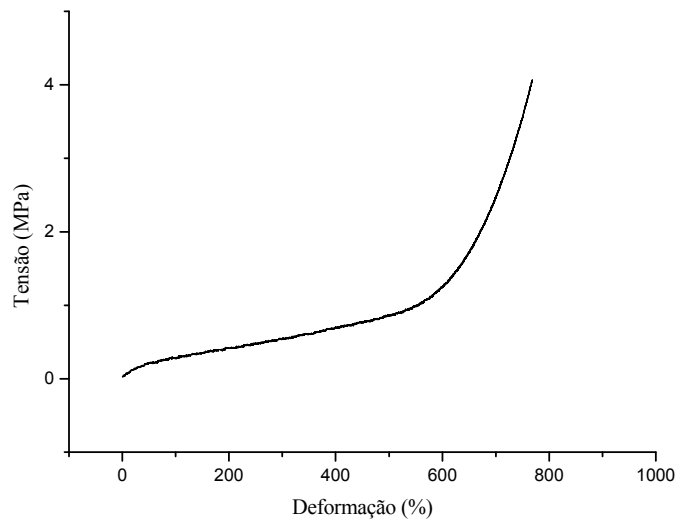


Figura 2-14 - Curva típica de tensão-deformação de um elastómero de NR.



A utilização de uma estatística não Gaussiana, que levasse em conta a extensibilidade máxima das cadeias e que fornecesse uma função de distribuição válida para toda as distâncias topo a topo,  $r$ , das cadeias, foi proposta por Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n<sup>9,10</sup> baseada numa estatística de Langevin,<sup>9,36,105</sup> onde para uma cadeia com  $n_e$  segmentos de Kuhn de comprimento  $l_e$ , a função de Langevin,  $\mathcal{L}$ , é definida pela Eq. 2.14, sendo  $\beta$  um parâmetro relacionado com a extensão da cadeia, definido pela Eq. 2.15, onde  $\mathcal{L}^{-1}$  é a função inversa de Langevin.<sup>9,10,93</sup>

$$\frac{r}{n_e l_e} = \coth \beta - \frac{1}{\beta} = \mathcal{L}(\beta) \quad \text{Eq. 2.14}$$

$$\beta = \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{r}{n_e l}\right) \quad \text{Eq. 2.15}$$

Do desenvolvimento deste modelo,<sup>9,36</sup> obtém-se que a tensão para uma rede elastomérica submetida a uma deformação uniaxial é dada, de um modo aproximado, pela Eq. 2.16.<sup>9,10,36,93</sup> Contudo, a função inversa de Langevin tem um desenvolvimento em série que complica a aplicação deste modelo nesta forma, sendo frequente truncar a série nos seus primeiros termos de modo a tornar possível a sua utilização no ajustamento de pontos experimentais.<sup>9,10,117</sup>

$$\sigma = \frac{1}{3} G n_e^{1/2} \left[ \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{n_e^{1/2}}\right) - \lambda^{-3/2} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{1}{\lambda^{1/2} n_e^{1/2}}\right) \right] \quad \text{Eq. 2.16}$$

Utilizando a aproximação de Padé dada pela Eq. 2.17,<sup>36,93,120</sup> obtém-se a expressão Eq. 2.18, que simplifica a aplicação deste modelo.<sup>93</sup>

$$\mathcal{L}^{-1}(\beta) \approx \beta \frac{3 - \beta^2}{1 - \beta^2} \quad \text{Eq. 2.17}$$

$$\sigma = G \left( \frac{\lambda}{3} \frac{3n_e - \lambda^2}{n_e - \lambda^2} - \frac{1}{3\lambda^2} \frac{3n_e \lambda - 1}{n_e \lambda - 1} \right) \quad \text{Eq. 2.18}$$



### 3 Ressonância Magnética Nuclear

---

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear, RMN, é uma técnica que se baseia no estudo da interacção da matéria com um campo magnético, através de certos núcleos atómicos. Esta interacção é manifestada pela alteração dos níveis energéticos dos estados de spin desses núcleos, em presença de um campo magnético estático, por absorção ou emissão de energia proveniente de radiação electromagnética.<sup>25,42</sup>

A propriedade fundamental dos núcleos atómicos envolvida na RMN, é o momento angular de spin do núcleo, que é caracterizado pelo número quântico do momento angular de spin ou número quântico de spin,  $I$ . O número quântico de spin de um núcleo, é a resultante do número quântico de spin de todos os nucleões, dependendo do número de massa e do número atómico do núcleo. Tem-se assim que:

- Núcleos com número de massa ímpar,  $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$
- Núcleos com número de massa e número atómico par,  $I = 0$ .
- Núcleos com número de massa par e número atómico ímpar,  $I = 1, 2, 3, \dots$

Os núcleos com  $I > 1/2$  possuem também um quadrupolo eléctrico, caracterizado por um momento quadrupolar eléctrico nuclear.

### 3.1 O efeito de um campo magnético nos spins nucleares - Interação de Zeeman

O momento angular de spin,  $\mathbf{P}$ , associado ao spin do núcleo, é uma propriedade vectorial cuja direcção e grandeza são quantizadas (ver Figura 3-1). A grandeza do vector é quantizada pelo número quântico de spin, mas a sua orientação relativa a um eixo  $z$ , é quantizada pelo número quântico direcciona,  $m_I = -I, -I+1, \dots, +I$ . As componentes de  $\mathbf{P}$  segundo esse eixo são dadas pela expressão Eq. 3.1, onde  $h$  é a constante de Planck.

$$\begin{aligned} P_z &= m_I \hbar \\ \hbar &= h/2\pi \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Para  $I = 1/2$ ,  $m_I$  pode tomar os valores de  $-1/2$  e  $+1/2$ , isto é, o momento angular de spin tem duas orientações possíveis, tal como ilustra a Figura 3-1.<sup>42</sup>

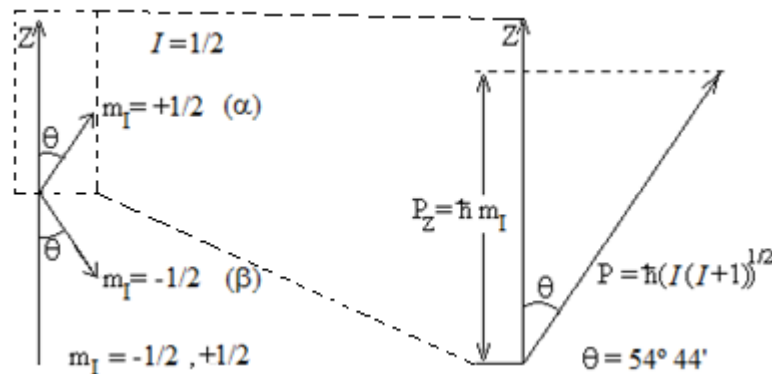


Figura 3-1– Quantificação do momento angular de spin. Estados  $\alpha$ ,  $m_I = +1/2$ , e  $\beta$ ,  $m_I = -1/2$ .<sup>43</sup>

A cada um dos  $2I+1$  valores de  $m_I$  corresponde a um estado estacionário com uma determinada energia, descrito por uma função de onda caracterizada pelos respectivos números quânticos,  $I$  e  $m_I$ . Para  $I = 1/2$  tem-se dois estados estacionários de spin, designados normalmente por  $\alpha$  e  $\beta$  (ver Figura 3-1), que na ausência de um campo magnético exterior são estados degenerados.<sup>42-44,46,47</sup>

### 3.1.1 O momento dipolar magnético do núcleo

Qualquer núcleo com momento angular possui um momento magnético ou momento dipolar magnético de spin,  $\mu$ , que lhe é proporcional, sendo a constante de proporcionalidade a relação magnetogírica,  $\gamma$  (ver Eq. 3.2).<sup>43,46</sup>

$$\begin{aligned}\mu &= \gamma I \hbar \\ \mu_z &= \gamma P_z\end{aligned}\tag{Eq. 3.2}$$

A relação magnetogírica, que pode ser positiva ou negativa, é uma constante específica para cada núcleo.<sup>42,43,46</sup> Da interacção entre um campo magnético exterior estático homogéneo,  $\mathbf{B}_0$ , e o momento dipolar magnético associado a um núcleo, com por exemplo  $I=1/2$ , resulta uma perturbação das energias dos estados  $\alpha$  e  $\beta$ , que por esta via deixam de ser degenerados. Este fenómeno é designado por efeito de Zeeman.<sup>42,43</sup> Quando o campo  $\mathbf{B}_0$  é aplicado segundo uma direcção definida, por exemplo  $z$ , com uma força  $B_z = B_0$ , a energia resultante da interacção com o momento dipolar magnético é dada por,

$$E = -\mu_z B_0\tag{Eq. 3.3}$$

tendo em consideração as expressões Eq. 3.1 e Eq. 3.2, vem então,

$$E = -\gamma \hbar m_I B_0\tag{Eq. 3.4}$$

Assim, para um núcleo sob a influência de um campo magnético estático exterior, existem  $2I+1$  níveis de energia não degenerados, correspondentes a  $2I+1$  valores de  $m_I$ . Para  $I=1/2$ , existem dois níveis de energia,  $E_\alpha = -\frac{1}{2}\gamma \hbar B_0$  e  $E_\beta = \frac{1}{2}\gamma \hbar B_0$ , separados por,  $\Delta E = |\gamma \hbar B_0|$ . A energia necessária para ultrapassar esta barreira energética e permitir a transição entre os níveis, é obtida por absorção de energia fornecida por radiação electromagnética, desde que a regra de transição de Bhor, Eq. 3.5, seja cumprida.<sup>42,121</sup>

$$\Delta E = h\nu\tag{Eq. 3.5}$$

Deste modo, haverá transferência de energia se e só se  $\Delta E$  for igual a  $h\nu$ , onde  $\nu$  é a frequência da radiação electromagnética em Hz. Para uma transição de RMN de um só núcleo que

cumpra a regra de transição,  $\Delta m_I = \pm 1$ , a frequência, designada por frequência de ressonância, é dada pela Eq. 3.6, ou de um modo equivalente, utilizando a frequência angular, pela Eq. 3.7.<sup>42,43</sup>

$$\nu_0 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$\mathbf{w}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0. \quad \text{Eq. 3.7}$$

Normalmente, na espectroscopia de RMN utiliza-se campos magnéticos estáticos,  $B_0$ , entre os 1.5 a 12 Tesla, o que implica, pelas Eq. 3.6 e Eq. 3.7, frequências da radiação electromagnética na ordem das dezenas de MHz, que caem na zona do espectro correspondente às radiofrequências, RF.

### 3.2 A frequência de Larmor e a condição de ressonância

Numa amostra macroscópica, onde existam vários núcleos com  $I = 1/2$ , na ausência de um campo magnético cada um tem o seu momento dipolar magnético alinhado ao acaso. No entanto, se a amostra for colocada num campo magnético estático, homogéneo e orientado segundo uma dada direcção  $z$ , os momentos dipolares magnéticos irão alinhar com o campo, no sentido  $+z$  ou  $-z$  dependendo do estado energético em que os núcleos se encontram, por acção do campo sobre os momentos dipolares magnéticos descrita pelo binário  $\mathbf{B}_0 \times \boldsymbol{\mu}$ , que apenas actua nas componentes perpendiculares de  $\boldsymbol{\mu}$ .<sup>43,46</sup> Contudo, o alinhamento não é exactamente paralelo à linha de orientação do campo, a resultante do binário corresponde a uma rotação da direcção de  $\boldsymbol{\mu}$  num cone, com o seu eixo definido ao longo de  $\mathbf{B}_0$ , e cujo meio ângulo,  $\theta$ , é definido por<sup>43</sup>  $\cos \theta = m_I/[I(I+1)]^{1/2}$  (ver Figura 3-1 e Figura 3-2), num movimento denominado por precessão (ver Figura 3-2). A frequência da precessão,  $w_0$ , depende da grandeza do campo e da relação magnetogírica dos núcleos (ver Eq. 3.6 e Eq. 3.7), e é designada por frequência de Larmor.

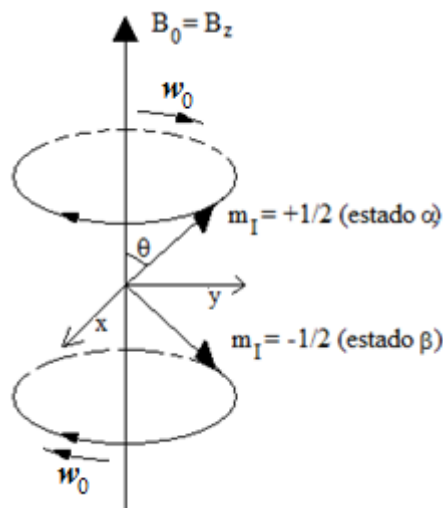


Figura 3-2 – Os dois cones de precessão, para núcleos com  $I = 1/2$  ( $\gamma > 0$ ) num campo magnético, definidos pelo movimento dos vectores que representam os momentos magnéticos. O ângulo  $\theta$  é neste caso  $54^\circ 44'$ .<sup>43</sup>

Numa amostra macroscópica, a grandeza que interessa à RMN é o momento dipolar magnético total ou magnetização,  $\mathbf{M}_0 = \sum \boldsymbol{\mu}$ , dos núcleos de uma determinada espécie, que depende da diferença entre as populações dos estados de energia dos núcleos, que será sempre escassa, governada pela distribuição de Boltzman.<sup>42,43,46</sup> O subscrito 0 especifica a magnetização no estado de equilíbrio. Devido à distribuição aleatória dos vectores  $\boldsymbol{\mu}$  no cone de precessão as componentes transversais da magnetização são nulas, isto é  $M_x = M_y = 0$ , e consequentemente  $M_0 = M_z$  (ver Figura 3-3 b) e b')).

A Figura 3-3 c) é uma representação esquemática, num referencial fixo, da evolução de  $\mathbf{M}_0$  quando se fornece a energia necessária para a transição entre os estados de energia dos spins nucleares, através de campo magnético  $\mathbf{B}_1$ , que oscila na frequência das RF, perpendicular a  $\mathbf{B}_0$ , mas de muito menor amplitude.<sup>122</sup> No referencial fixo, o campo oscilatório  $\mathbf{B}_1$ , de um ponto de vista formal, pode ser tratado como tendo duas componentes de igual amplitude, que giram no mesmo plano mas com sentidos opostos, a uma frequência  $w$  e  $-w$ , em que apenas a componente que gira no sentido do movimento de precessão dos momentos dipolares magnéticos, tem implicações significativas no sistema.<sup>42,43,122</sup> Quando esta componente gira no plano  $xy$  com uma frequência angular  $w = w_0$ , diz-se que está na condição de ressonância, isto é, estão criadas as condições que permitem aos núcleos a absorção de energia, ocorrência de transições de spin  $\alpha \rightarrow \beta$ , ou emissão de energia, ocorrência de transições  $\beta \rightarrow \alpha$ , sendo provável que ocorram mais absorções, em virtude do ligeiro excesso de população de núcleos no estado  $\alpha$ . Este processo irá, eventualmente, provocar uma diminuição da magnetização total,  $M$ , em relação a  $M_0$ .<sup>42</sup> Do ponto de vista mecânico, em consequência da interacção de  $\mathbf{M}$  com o campo RF irá resultar um binário,  $\mathbf{M} \times \mathbf{B}_1$ , que tende a dar alguma coerência de fase aos momentos magnéticos dos núcleos, agrupando-os em semi-cones.<sup>42</sup> O

resultado é a deslocação gradual da orientação de  $\mathbf{M}$ , inicialmente alinhada com o eixo dos  $z$ 's, em direcção ao plano  $xy$ , à frequência do campo  $\mathbf{B}_1$ ,  $\omega = -\gamma B_1$ , enquanto se mantiver o campo  $\mathbf{B}_1$ .

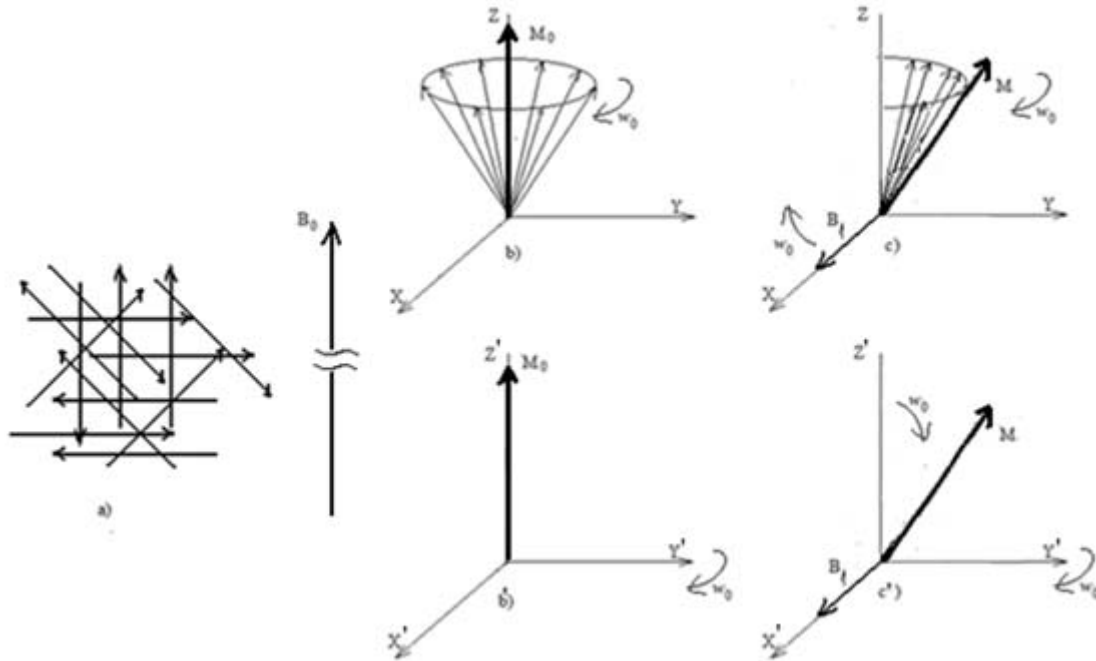


Figura 3-3 – Em a) os momentos dipolares magnéticos encontram-se desordenados na ausência de um campo magnético externo. Sob a acção do campo  $\mathbf{B}_0$  observa-se em b) o alinhamento dos momentos dipolares magnéticos e da sua resultante,  $\mathbf{M}_0$ , com  $\mathbf{B}_0$ , o alinhamento total de  $\mathbf{M}_0$  resulta da distribuição aleatória dos momentos dipolares magnéticos individuais, em precessão em torno de  $+z$ , cujas componentes em  $x$  e  $y$  se anulam mutuamente. Após aplicação do campo oscilatório de RF,  $\mathbf{B}_1$ , em c), na condição de ressonância, os momentos dipolares magnéticos e consequentemente o momento dipolar magnético total desloca-se no plano  $zy$  em direcção a  $y$  sob o efeito do binário imposto por  $\mathbf{B}_1$ . Num referencial fixo  $\mathbf{M}$  continua a precessar em torno de  $z$  com a frequência de Larmor,  $\omega_0$ . Num referencial rotativo que gira à frequência,  $\omega$ , de  $\mathbf{B}_1$ , na condição de ressonância  $\omega = \omega_0$ , o movimento de precessão de  $\mathbf{M}$  não é perceptível, e o vector pode ser representado como em c').  $\mathbf{M}$  irá rodar em torno de  $\mathbf{B}_1$  com frequência  $\omega_0$ , enquanto o campo estiver a ser aplicado. Em b') está a representação, no referencial rotativo, da magnetização ou do momento dipolar magnético total em repouso. O facto de  $\mathbf{M}_0$  estar no lado positivo do eixo  $z$  reflecte o excesso de população de núcleos no estado de energia mais baixo.

Esta descrição torna-se mais fácil com o recurso ao chamado referencial rotativo, que gira em torno do eixo de aplicação do campo magnético estático  $\mathbf{B}_0$ , à frequência,  $\omega$  do campo oscilatório de RF,  $\mathbf{B}_1$ , que na condição de ressonância será igual à frequência de Larmor,  $\omega_0$  (ver Figura 3-3 c')).<sup>42,43,46</sup> Nestas condições os momentos dipolares magnéticos dos núcleos, e a magnetização total,  $\mathbf{M}$ , não têm movimento de precessão em torno do eixo dos  $z$ 's, e o campo  $\mathbf{B}_1$  pode ser representado por um vector fixo. Neste referencial e na condição de ressonância,  $\mathbf{B}_1$  é o único campo magnético efectivo.<sup>42,122</sup> Assim, enquanto este campo estiver activo, o único vector com movimento é  $\mathbf{M}$ , que apenas rodará em torno de  $\mathbf{B}_1$ . Se este campo estiver orientado segundo o sentido positivo do eixo dos  $x$ 's, então a movimentação de  $\mathbf{M}$  será em direcção ao lado positivo do



eixo dos  $y$ 's, se aquele campo continuar activo  $\mathbf{M}$  seguirá em direcção ao lado negativo do eixo dos  $z$ 's, e assim sucessivamente num movimento contínuo.

Se o campo  $\mathbf{B}_1$  for mantido activo o tempo suficiente para deslocar  $\mathbf{M}$  da sua posição de repouso até ao local em que se encontra na Figura 3-3 c'), sendo desactivado imediatamente depois,  $\mathbf{M}$  vai manter-se fixo durante um curto período de tempo naquela posição, determinado pela velocidade de relaxação da magnetização. Mas no referencial fixo,  $\mathbf{M}$  precessa em torno do eixo de aplicação de  $\mathbf{B}_0$  com uma frequência angular igual à da condição de ressonância. O facto de já não estar alinhado com o eixo dos  $z$ 's, implica que as componentes transversais,  $M_x$  e  $M_y$  deixam de ser nulas, e irão igualmente oscilar com uma frequência  $\omega_0$  mas com uma diferença de fase de  $\pi/2$  no plano  $xy$ , este movimento é detectado pelo espectrómetro através da corrente que induz na bobina de emissão/detecção e que constitui o sinal original de RMN, registando o decaimento livre da magnetização, até à relaxação total destas componentes da magnetização, em função do tempo.<sup>42,47</sup>

### 3.3 Os impulsos de RF na RMN

Um impulso na RMN consiste em submeter a amostra a um campo de RF muito intenso,  $B_1$  na ordem dos  $10^{-2}$  Tesla, durante um período de tempo muito curto,  $t_p$ , na ordem dos  $\mu s$ , e com uma determinada fase no referencial rotativo, por exemplo  $x$ .<sup>42,46</sup>

A fase do impulso estabelece a orientação do campo  $\mathbf{B}_1$ , no referencial rotativo, ao longo do plano  $xy$ , definindo o ângulo deste com o eixo dos  $x$ 's. Por exemplo, para uma fase de  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  ou  $270^\circ$ , tem-se as orientações arbitrárias para  $\mathbf{B}_1$  ao longo  $x$ ,  $y$ ,  $-x$  ou  $-y$ , respectivamente.<sup>123,124</sup> É apenas uma definição relativa a partir da qual se estabelece a referência para determinar a fase dos impulsos posteriores, assim como a fase do detector de modo a que a sua relação com o transmissor seja constante. Formalmente a fase de um impulso pode ser expressa através de um subscrito ao valor do ângulo de rotação do vector  $\mathbf{M}$ , no referencial rotativo, que se pretende alcançar com esse impulso. Por exemplo um impulso que pretenda orientar  $\mathbf{B}_1$  ao longo do eixo positivo dos  $x$ 's de modo a impor uma rotação de  $90^\circ$  a  $\mathbf{M}$ , para o colocar ao longo do eixo positivo dos  $y$ 's, é descrito por  $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$  (ver Figura 3-4).<sup>42,43,45,47,122</sup>

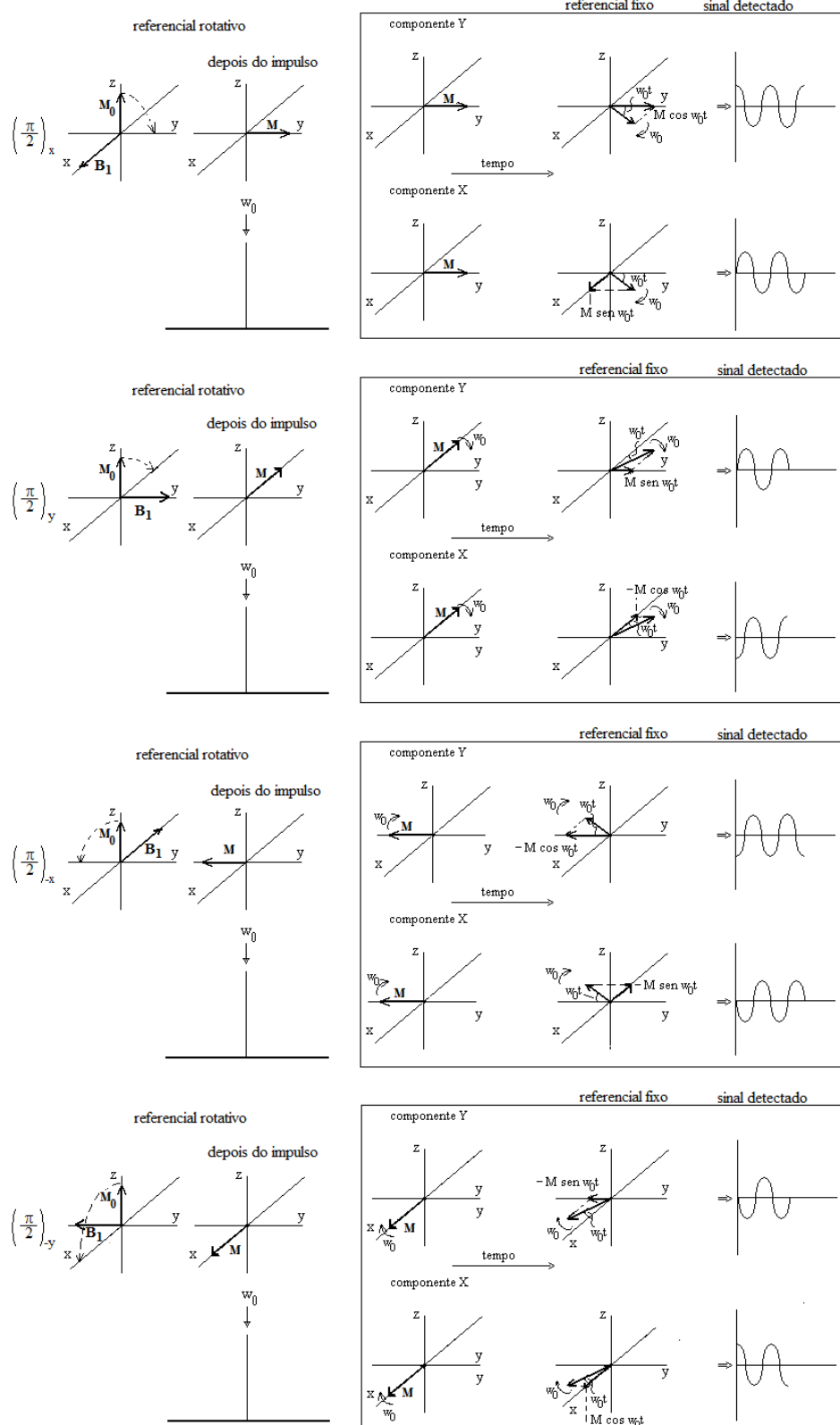


Figura 3-4 – Comportamento da magnetização após um impulso  $\pi/2$  para as fases  $x$ ,  $y$ ,  $-x$  e  $-y$ , representada no referencial rotativo e no referencial fixo. À direita a representação esquemática da detecção do respectivo sinal em quadratura,<sup>42,122,124</sup> isto é, basicamente o sinal é registado por dois detectores sensíveis à fase onde um regista o sinal desfasado em  $90^\circ$  do outro, por simplicidade pode-se assumir que um está configurado para detectar a componente co-seno atribuída ao eixo dos  $y$ 's, e o outro para detectar a componente seno atribuída ao eixo dos  $x$ 's.<sup>122</sup>

A duração dos impulsos tem duas vertentes a considerar. Por um lado, um  $t_p$  rápido garante a excitação de todos os núcleos em observação. O princípio de incerteza de Heisenberg estabelece que a incerteza na frequência de uma radiação é inversamente proporcional ao tempo. Assim por exemplo, num impulso de 1  $\mu$ s com uma frequência 250 MHz haveria uma dispersão de frequências de 1 MHz ou 4000 ppm. Tendo em conta, por exemplo, que os núcleos de hidrogénio sujeitos a um campo  $\mathbf{B}_0$  homogéneo têm frequências de ressonâncias que variam, devido aos vários ambientes químicos onde podem estar inseridos, apenas 10 ppm, verifica-se que um impulso contém todas as frequências para excitar todos os spins nucleares de uma amostra.<sup>6,42,122</sup> Por outro lado a duração do impulso determina o ângulo de rotação do vector  $\mathbf{M}$  no referencial rotativo.

No referencial rotativo, o campo  $\mathbf{B}_1$ , vai exercer uma força sobre a magnetização total  $\mathbf{M}$ , de modo que o seu movimento de precessão deixa de ser em torno de  $\mathbf{B}_0$  e passa a ser em torno de  $\mathbf{B}_1$ , se a frequência deste for exactamente a frequência de Larmor,  $\omega_0$  (ver Figura 3-5). O ângulo de rotação da magnetização no referencial rotativo,  $\theta$  (ver Figura 3-5 e Figura 3-4), aumenta com tempo desde que  $\mathbf{B}_1$  se mantenha activo. De um modo geral  $\theta = \omega t_p$ , sendo  $\omega$  a frequência do campo  $\mathbf{B}_1$ . Assim, um curto impulso, por exemplo de 1  $\mu$ s, levaria a magnetização, por exemplo, para um desvio de  $30^\circ$  relativamente ao eixo  $z$ , impulso  $\left(\frac{\pi}{6}\right)_x$ , se o impulso fosse 3  $\mu$ s, alinharia a magnetização com o eixo  $y$ , impulso  $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ , se a sua duração fosse de 6  $\mu$ s, alinharia a magnetização novamente com o eixo  $z$ , mas agora com a direcção  $-z$ , impulso  $\pi_x$ .<sup>46</sup>

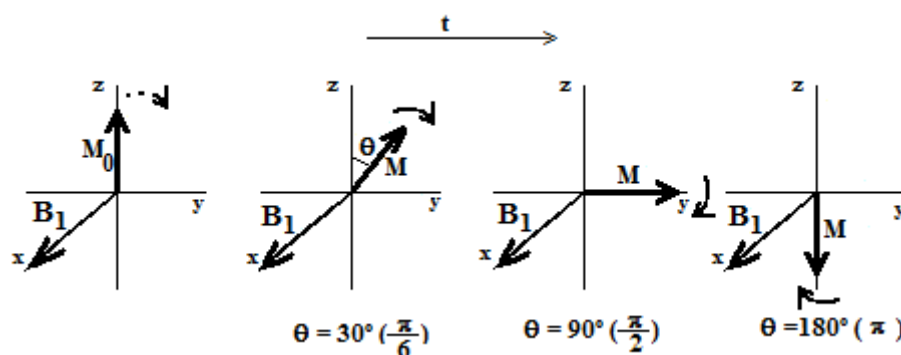


Figura 3-5 – Deslocamento da magnetização no referencial rotativo em função do tempo, após a aplicação do impulso, com a frequência de  $\mathbf{B}_1$  a coincidir exactamente a frequência de Larmor,  $\omega = \omega_0$  ( $\gamma > 0$ ). O tempo aumenta da esquerda,  $t=0$ , para a direita.<sup>122</sup>

No caso da frequência de  $\mathbf{B}_1$  não ser exactamente a frequência de ressonância, isto é  $\omega \neq \omega_0$ , então no referencial rotativo, a influência de  $\mathbf{B}_0$  na dinâmica do sistema não será totalmente anulada, mas dará lugar a um campo reduzido, de frequência aparente,  $\omega - \omega_0$ ,  $\mathbf{B}_r = -(\omega - \omega_0)/\gamma$ . Nestas condições, o efeito de da interacção de  $\mathbf{B}_1$  com  $\mathbf{B}_r$  no referencial rotativo,<sup>42,43,122</sup> será a precessão da

magnetização em torno de um campo efectivo,  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ , definido pela soma vectorial daqueles dois campos (ver Figura 3-6).

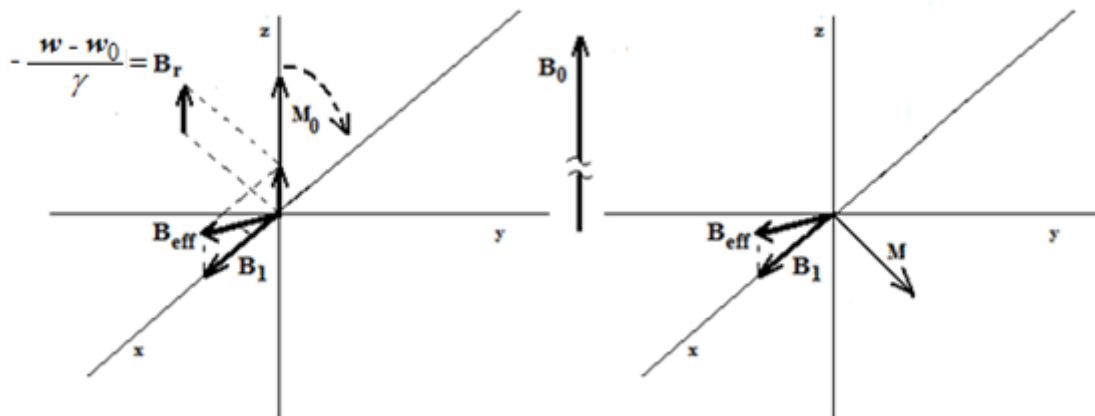


Figura 3-6 – Representação num referencial rotativo do campo resultante de um impulso com uma frequência fora da ressonância, e as consequências da rotação da magnetização se efectuar em torno de  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ , em lugar de  $\mathbf{B}_1$  para um impulso de  $\pi/2$ .<sup>122</sup>

Depois de cessar a aplicação do campo de RF, observa-se o sinal induzido pela magnetização no detector, que vai sendo atenuado com o tempo na medida em que ocorre a relaxação transversal, isto é, à medida que as componentes  $M_x$  e  $M_y$  da magnetização vão retomando o seu valor nulo de equilíbrio. O registo da intensidade do sinal em função do tempo é denominado por decaimento livre da indução,<sup>42</sup> FID (Free Induction Decay). Se todos os núcleos, do elemento que estiver a ser observado, forem química e magneticamente equivalentes<sup>1</sup>, e se o impulso tiver sido aplicado exactamente na frequência de ressonância, um decaimento exponencial simples será observado (ver Figura 3-7).<sup>43,46</sup>

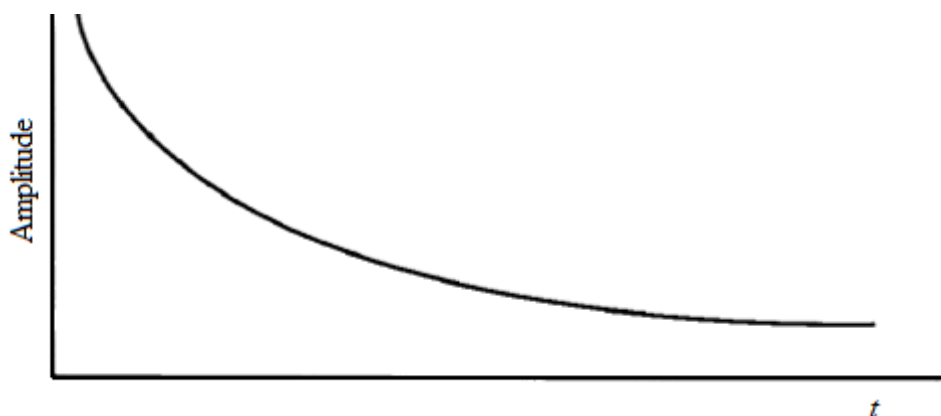


Figura 3-7 – O decaimento da magnetização em função do tempo para uma amostra em que todos os núcleos em observação são equivalentes e o impulso foi aplicado exactamente na frequência de ressonância.<sup>47</sup>

<sup>1</sup> Na RMN é comum classificar os núcleos segundo o tipo de interacções com o ambiente químico que os rodeia. Assim os núcleos podem-se dizer magneticamente equivalentes quando têm o mesmo desvio químico e a interacção escalar (ver secções 3.5.1 e 3.5.2) igual em relação a qualquer outro núcleo na molécula. Se a interacção escalar for diferente dizem-se apenas quimicamente equivalentes.<sup>42</sup>

No entanto, uma amostra pode conter núcleos do mesmo elemento químico mas magneticamente não equivalentes, podendo portanto estar envolvidas várias frequências de ressonância, por exemplo, no já referido caso do protão, as frequências de ressonância possíveis cobrem um leque de 10 ppm.<sup>42,43</sup> Como a detecção, numa experiência de RMN por impulsos, é realizada subtraindo a frequência de ressonância dos vários núcleos a uma frequência de referência, que é a frequência de  $\mathbf{B}_1$ , designada por frequência transportadora,<sup>42</sup> qualquer desvio da ressonância de referência constitui uma modulação do FID. Se a amostra contém muitos núcleos não equivalentes, o FID aparece como um complicado interferograma (ver Figura 3-8) reflectindo todas as frequências envolvidas.<sup>43,46,122</sup>

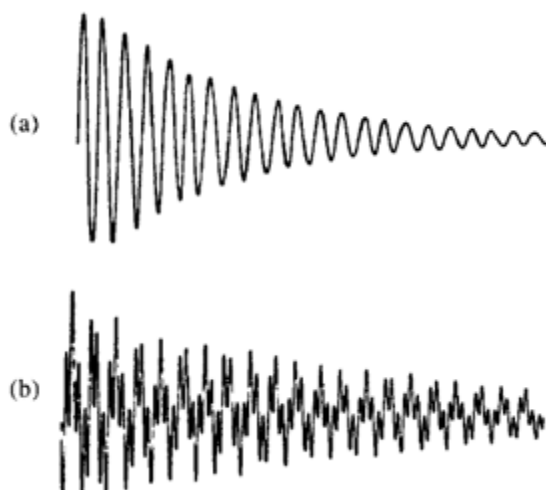


Figura 3-8 – O FID para um espectro de  $^1\text{H}$  de a)acetona e b)acetato de metilo.<sup>46</sup>

### 3.4 O espectro de RMN

Um espectro de RMN é obtido basicamente colocando a amostra sob a acção do campo magnético estático,  $\mathbf{B}_0$ , ao qual vai ser aplicado um campo magnético oscilante,  $\mathbf{B}_1$ , criado por emissão de RF na frequência de ressonância, que é específica para cada núcleo a observar, embora para o mesmo núcleo hajam pequenas variações devido à existência de diferentes campos locais, consequência de interacções inter e intra moleculares, que lhes modificam o valor exacto de ressonância conforme a sua posição na estrutura molecular (ver secção seguinte). Cada impulso de RF com duração  $t_p$  e frequência transportadora  $\nu_{\text{rf}} = |\nu_0|$ , apresenta uma banda de excitação de  $\nu_0 \pm 1/[2(t_p/2\pi)]$  que cobre a frequência de ressonância de todos os núcleos da mesma espécie. Os dados relativos ao efeito de  $\mathbf{B}_1$  na magnetização da amostra são recolhidos pelo espectrómetro como

a intensidade de um sinal eléctrico induzido no detector em função do tempo, e, só após a aplicação da transformação de Fourier ao registo do FID,<sup>42,43,46,47,121,122</sup> se obtém o espectro clássico de bandas da RMN, constituído por grupos de picos cuja frequência identifica os núcleos da mesma espécie quimicamente diferenciados. A sua multiplicidade ou estrutura fina caracteriza a sua vizinhança química, e a área o número de núcleos nessas condições.

Como exemplo, a Figura 3-9,<sup>125</sup> apresenta um espectro de  $^1\text{H}$ , do benzeno diluído em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), num espectrómetro de 300 MHz. Na figura a escala dos desvios químicos, abcissas, aparece em partes por milhão (ppm) que é dada pela diferença entre as frequências de um sinal e de um sinal de referência a dividir pela frequência do sinal de referência.

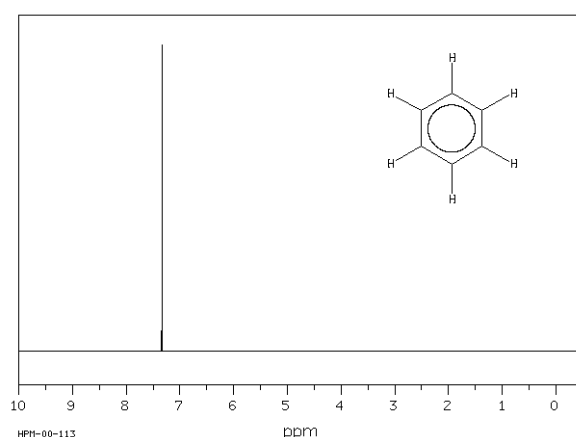


Figura 3-9 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de benzeno em  $\text{CDCl}_3$  (0.04 ml:0.5 ml) obtido num espectrómetro de 300 MHz.<sup>125,126</sup>

### 3.5 Processos de relaxação

As equações de Bloch,<sup>42,43</sup> são uma aproximação clássica para descrever aproximadamente o modo como a magnetização nuclear varia em função do tempo. Nelas se prevê um decaimento exponencial para a relaxação da magnetização, segundo a Eq. 3.8, após um impulso de  $180^\circ$ , para a componente longitudinal  $M_z$  da magnetização, e, segundo a Eq. 3.9, após um impulso de  $90^\circ$ , para a componente transversal  $M_y$ .<sup>43,122</sup>

$$M_z(t) - M_0 = (M_z(0) - M_0) \exp(-t/T_1) \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$M_y(t) = M_y(0) \exp(-t/T_2) \quad \text{Eq. 3.9}$$

Estas equações prevêem a existência de duas constantes de tempo distintas,  $T_1$  e  $T_2$ , que indiciam dois processos de relaxação (ver Figura 3-10), um para a componente  $M_z$  da magnetização, marcada por uma velocidade de relaxação  $T_1^{-1}$ , e outro para a componente  $M_y$ , com uma velocidade  $T_2^{-1}$ .<sup>43</sup> A  $T_1$  e a  $T_2$  dão-se correntemente os nomes de tempos de relaxação longitudinal e relaxação transversal, respectivamente.<sup>25,42-47</sup>

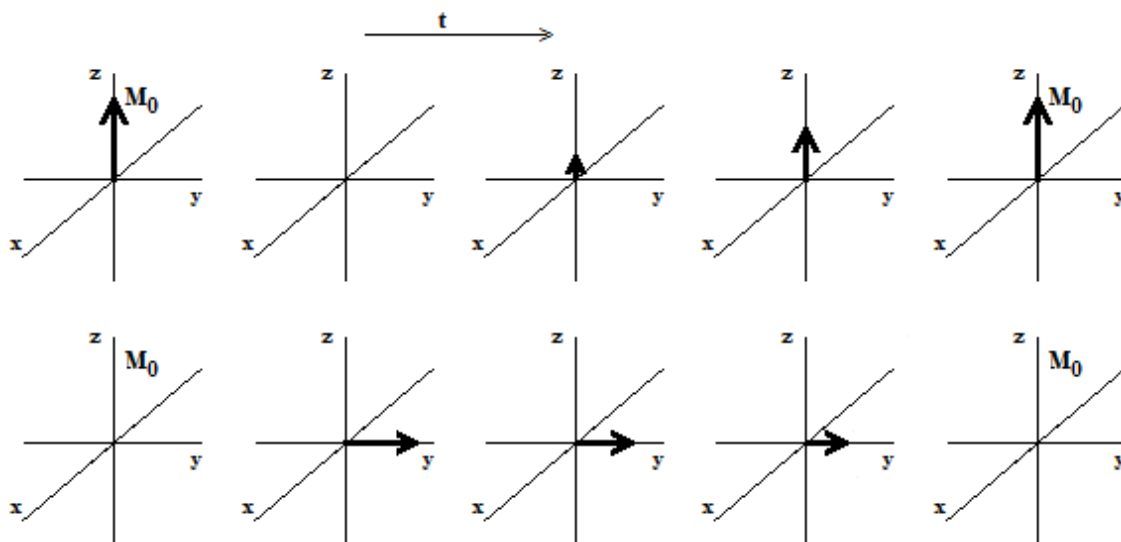


Figura 3-10 – Representação esquemática da relaxação longitudinal e transversal da magnetização, assumindo a forma exponencial prevista pelas equações de Bloch, após um impulso de  $\pi/2$ .<sup>122</sup>

Os processos de relaxação do magnetismo nuclear têm essencialmente origem em interações com campos magnéticos flutuantes existentes na vizinhança dos núcleos, na mesma molécula ou em outras moléculas mais distantes que momentaneamente se aproximem, devido à agitação Brownianas, e cujo espectro de potência contenha frequências adequada para que ocorra a transferência de energia.<sup>43</sup>

Os campos magnéticos flutuantes, possuem componentes perpendiculares e paralelas ao campo  $\mathbf{B}_0$ , as componentes perpendiculares que oscilam à frequência de Larmor induzem transições entre os estados de spin, do mesmo modo que o campo  $\mathbf{B}_1$ , dando lugar a uma contribuição, não adiabática, para a relaxação da componente longitudinal de  $\mathbf{M}$ . A contribuição para  $T_1$  resulta assim da passagem dos estados de spin de maior energia para o estado de mais baixa energia até as populações atingirem os valores de equilíbrio,  $\mathbf{M}_0$ , previstos pela equação de Boltzman para a temperatura do sistema. Este processo envolve a transferência de energia para a matriz ou rede, sendo por esta razão também designada por relaxação spin-rede.<sup>43,46,122</sup>

A relaxação da componente transversal de  $\mathbf{M}$  tem natureza distinta, essencialmente colectiva, entrópica, e que não envolve modificações do estado de energia global do sistema de spins nucleares, embora ocorram transições entre eles. A contribuição para  $T_2$  pode ser percebida

como uma troca directa entre estado de spins dos núcleos, a energia emitida pela transição de spin  $\alpha \rightarrow \beta$  de um núcleo é consumida por uma transição de spin  $\beta \rightarrow \sigma$  de outro,<sup>45</sup> por esta razão é também comum designar a relaxação transversal por relaxação spin-spin. Este processo tem um efeito nulo na energia do sistema, mas é acompanhado por um aumento da entropia em consequência da perda de coerência de fase dos momentos dipolares magnéticos (ver Figura 3-11). Apenas as componentes paralelas dos campos flutuantes a  $\mathbf{B}_0$  contribuem para  $T_2$ ,<sup>42,43</sup> o seu efeito está directamente relacionado com variações locais de  $\mathbf{B}_0$  e por consequência contribuem para o alargamento das bandas.<sup>43</sup> Esta contribuição é adiabática, não existindo portanto trocas de energia com a rede mas apenas modulação da interacção de Zeeman.<sup>25,42-47,122</sup>

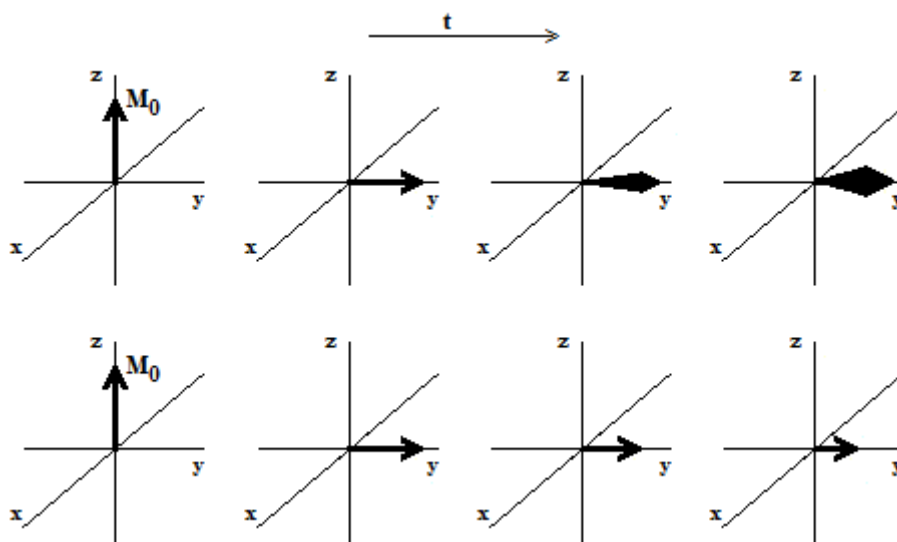


Figura 3-11 – Relaxação transversal, desfasamento dos momentos dipolares magnéticos após o alinhamento inicial provocado pelo impulso  $\pi/2$ .<sup>122</sup>

Os principais processos de interacção susceptíveis de gerar campos magnéticos flutuantes são as interacções dipolares, directa ou indirecta (acoplamento escalar), a anisotropia de desvio químico, a interacção spin-rotação e a interacção quadrupolar eléctrica.<sup>42,43</sup> Contudo, para núcleos com  $I=1/2$ , são geralmente as interacções magnéticas dipolares, modeladas pelos movimentos moleculares, o processo dominante de relaxação que implica que as velocidades de relaxação dependem sobretudo de factores como a temperatura, a viscosidade, as distâncias e estrutura molecular.<sup>122</sup>

As interacções quadrupolares só assumem protagonismo para núcleos com  $I > 1/2$ , enquanto a relaxação spin-rotação,<sup>42</sup> assim designada por resultar de um acoplamento entre o momento magnético de spin dos núcleos com o momento magnético rotacional, com origem no movimento da densidade electrónica durante a rotação molecular, só contribui de forma relevante para a



relaxação da magnetização em líquidos e a alta temperatura,<sup>42,43</sup> de modo que não se irá entrar em mais pormenores relativamente a este mecanismo.

### 3.5.1 Desvio químico

A interacção do campo magnético com os spins nucleares não depende apenas da intensidade de  $\mathbf{B}_0$ . O campo sentido pelos núcleos é modelado pela nuvem electrónica e pelo ambiente químico do átomo onde o núcleo está inserido, as consequências imediatas desta interacção é o desvio e o desdobramento da estrutura fina das bandas do espectro de RMN, permitindo obter informação sobre a estrutura e dinâmicas moleculares, que é fundamental para determinar a composição e estrutura química da amostra.<sup>25,42,43</sup>

Designa-se por desvio químico a variação da frequência de ressonância, para um mesmo campo  $\mathbf{B}_0$ , que núcleos de um determinado elemento exibem em diferentes moléculas ou na mesma mas com diferentes vizinhanças químicas.

Na origem desta interacção estão os electrões e a sua dinâmica.<sup>42</sup> Os electrões, tal como os prótons, são partículas carregadas com movimento translacional e de spin, e, em consequência, com potencial de interagir com o campo magnético exterior modelando a sua força, influenciando deste modo a frequência de ressonância dos núcleos. Esta influência verifica-se a duas escalas, à escala macroscópica, a amostra como um todo, tem uma susceptibilidade magnética que pode ser positiva, paramagnética, neste caso o campo no seu interior é maior que o campo aplicado, ou negativa, diamagnética, e o campo no seu interior será menor que o aplicado.<sup>42,45,121</sup> No entanto esta magnetização electrónica não discrimina os núcleos já que para a mesma amostra o campo estático, desde que seja homogéneo, será igual para todos os núcleos no interior da amostra. À escala microscópica, cada núcleo está rodeado da sua própria nuvem electrónica que, modificada pelo campo magnético exterior, cria no núcleo um campo magnético local que se adiciona ao estático. No caso do diamagnetismo, esse efeito traduz-se numa diminuição da grandeza no campo efectivo sentido pelo núcleo e diz-se que este está magneticamente protegido ou blindado, o valor efectivo do campo,  $\mathbf{B}$ , é dado pela Eq. 3.10, sendo a frequência de ressonância dada pela Eq. 3.11, onde  $\delta$  é a constante de protecção ou de blindagem magnética.<sup>43,46</sup>

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 (1 - \delta) \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$\nu_0 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 (1 - \delta) \quad \text{Eq. 3.11}$$

Assim, como o efeito de blindagem depende da nuvem electrónica que rodeia o núcleo, qualquer factor que provoque alterações dessa nuvem - como é o caso das ligações químicas covalentes heteronucleares, que têm sempre um carácter polar mais ou menos pronunciado, com a nuvem electrónica a ser desviada para o lado do elemento mais electronegativo – tem como consequência uma menor ou maior exposição ao campo, que se traduz em diferentes frequências de ressonância.

Deste modo,  $\delta$ , para cada núcleo da mesma espécie, é específica do ambiente químico onde ele esteja inserido,<sup>42,43,45,47</sup> e consequentemente, o desvio químico também. Para evitar a dependência do valor do desvio químico do campo externo, a constante de blindagem é geralmente expressa em partes por milhão (ver Figura 3-12).<sup>25,42-44,46,121,122</sup>

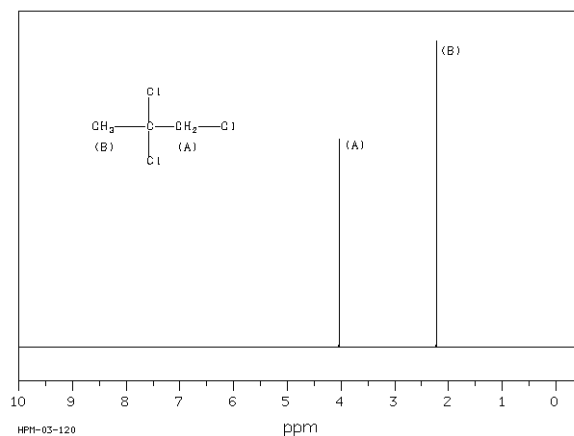


Figura 3-12 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 1,2,2-tricloropropano em  $\text{CCl}_4$  (10% em volume) obtido num espectrómetro de 300 MHz.<sup>125</sup>

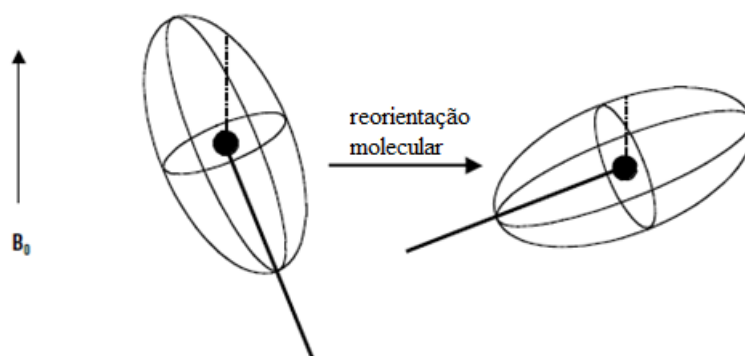


Figura 3-13 - Ilustração esquemática do efeito da reorientação molecular no desvio químico. O escudo é representado por um elipsóide, o raio do elipsóide (a tracejado) na direcção do campo aplicado  $\mathbf{B}_0$  é proporcional ao valor do desvio químico para essa orientação molecular.<sup>123</sup>

A constante de blindagem é uma grandeza que depende da orientação das ligações químicas em relação ao campo magnético externo (ver Figura 3-13), o que faz do desvio químico uma propriedade anisotrópica. Nas amostras onde os movimentos das moléculas são rápidos e pouco constrangidos, como nos líquidos, o efeito da anisotropia tem em média uma resultante nula nos

espectros, o que não acontece em amostras onde existam restrições mais fortes aos movimentos moleculares, como em substâncias sólidas ou muito viscosas.<sup>25,42</sup>

A associação dos factores simetria das moléculas, anisotropia do desvio químico, blindagem magnética e movimentos Brownianos, fazem com que as interacções de  $\mathbf{B}_0$  com os orbitais moleculares variem com o tempo, originando deste modo flutuações do campo magnético local que podem dar origem a processos de relaxação do magnetismo nuclear.

### 3.5.2 Acoplamento de spins – Interacção escalar

Outra contribuição para a flutuação dos campos locais resulta da interacção ou acoplamento entre os spins de núcleos vizinhos. Este acoplamento tem lugar quer os núcleos pertençam ao mesmo elemento, acoplamento homonuclear, quer pertençam a elementos diferentes, acoplamento heteronuclear.

A interacção entre os momentos magnéticos de dois núcleos pode ser directa ou indirecta.<sup>42</sup> Na interacção indirecta, designada por escalar, os electrões das ligações químicas funcionam como intermediários das relações entre os núcleos vizinhos.<sup>25,42,43</sup> A interacção escalar é praticamente independente da orientação em relação ao campo magnético e não é anulada pelos movimentos moleculares,<sup>42,43</sup> e diz-se indirecta porque apesar de envolver um campo magnético local que actua num núcleo por acção do núcleo vizinho, são os electrões partilhados nas ligações químicas que são utilizados como transmissores desse campo, através de um complexo mecanismo que envolve a interacção<sup>2</sup> entre spins de núcleos e electrões.<sup>42,46</sup>

Num espectro de líquidos o resultado desta interacção, é a decomposição do sinal de RMN de cada núcleo ou grupos de núcleos magneticamente equivalentes,<sup>25,42,43,46</sup> numa estrutura fina de linhas designados por multipletos, devido ao desdobramento dos níveis de energia. Por exemplo uma transição  $\alpha \rightarrow \beta$  de um núcleo  $^1\text{H}$ , passa a ter duas energias diferentes se o núcleo ao qual está acoplado tiver dois estados de spin (+1/2 e -1/2), implicando o aparecimento de dois picos no espectro de RMN referente ao mesmo núcleo, dobleto, separados por uma distância  $J$ , medida em Hz, denominada por constante de acoplamento, que não depende da intensidade de  $\mathbf{B}_0$ , sendo a sua grandeza determinada apenas pela intensidade do acoplamento.<sup>25,42,43,46</sup> Se a resolução do espectro o

---

<sup>2</sup> A força da interacção depende da distância ou do número de ligações químicas a que os núcleos se encontram.

permitir<sup>3</sup>, o sinal de RMN de um núcleo, de spin  $I_1$  acoplado a outro quimicamente não equivalente de spin  $I_2$ , com  $2I_2+1$  estados de spin é um multipletto de  $2I_2+1$  picos de igual intensidade sendo a separação entre picos consecutivos igual a  $J$ . De igual modo o espectro do outro núcleo apresentará  $2I_1+1$  picos de igual intensidade sendo a separação entre picos consecutivos também igual a  $J$ .<sup>42,43,46</sup> Se o acoplamento for com  $n$  núcleos equivalentes, o sinal de RMN será de  $2nI+1$  picos, com intensidades relativas variáveis que dependem do número de combinações de spin diferentes mas com a mesma energia.

Para que o acoplamento escalar origine um mecanismo de relaxação num núcleo A, é necessário que o campo magnético com origem num núcleo X que actua sobre o núcleo A seja flutuante. Isso pode acontecer de dois modos, ou o momento dipolar magnético do núcleo X, é dependente do tempo devido a outros mecanismos de relaxação, ou a constante de acoplamento entre os dois núcleos é dependente do tempo por troca química. No primeiro caso, o mecanismo de relaxação por acoplamento escalar só é relevante quando a relaxação de X for muito rápido e a frequência de Larmor dos dois núcleos forem muito próximas.<sup>42</sup> No segundo caso, o acoplamento só existe nos momentos em que X e A estão ligados covalentemente na mesma molécula. Nesta situação, o mecanismo de relaxação só é relevante se a cinética da troca química permitir que o período em que os dois núcleos estão ligados à mesma molécula for longo relativamente ao período em que estão separados.

### 3.5.3 Interacção dipolar directa

A interacção dipolar directa, no texto precedente será referida apenas como interacção dipolar, é uma interacção entre os spins nucleares de núcleos vizinhos através do espaço. No caso dos líquidos, devido aos movimentos moleculares normalmente isotrópicos, tem uma resultante nula. Nos materiais poliméricos, não é completamente anulada, dando lugar a uma interacção dipolar residual<sup>4,29,38,41,48,49,51,52,54,57,60,80,83,99,127-141</sup> que, mesmo nestas condições, constitui um mecanismo de relaxamento muito eficiente para os núcleos com  $I = 1/2$ .

A interacção dipolar, tal como a escalar, consiste no efeito que o campo magnético criado pelo spin de um núcleo provoca num outro núcleo que esteja relativamente próximo, através do espaço. A interacção pode ser homonuclear ou heteronuclear, e a sua intensidade depende do

---

<sup>3</sup> Para que os multipletos sejam resolvidos no espectro de acordo com as regras acima descritas, é necessário que o espectro seja de 1ª ordem, isto é, a diferença entre os desvios químicos serem bastante superiores às respectivas constantes de acoplamento.<sup>42,46</sup>

inverso da raiz cúbica da distância entre os dipolos.<sup>38,42,43</sup> Para além da distância, depende também da orientação molecular em relação a  $\mathbf{B}_0$ , já que os campos locais criados pelos spins nucleares são um efeito dos respectivos momentos dipolares magnéticos que por sua vez são orientados, sempre na mesma direcção, pela presença do campo magnético estático, de modo que o efeito da interacção depende eixo ou vector internuclear em relação ao campo  $\mathbf{B}_0$  (ver Figura 3-14).<sup>42,43,123</sup>

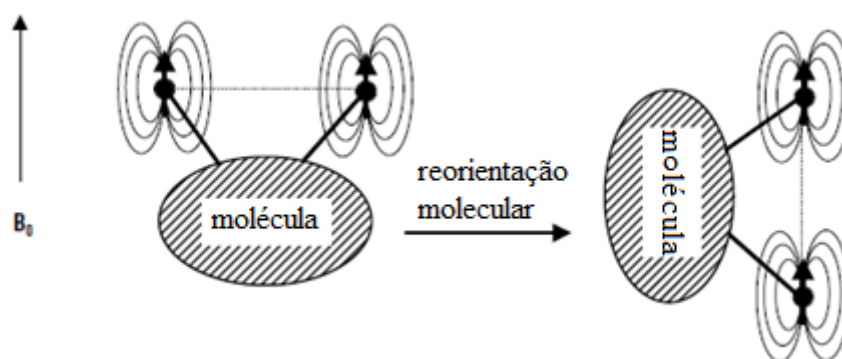


Figura 3-14 – Ilustração esquemática do efeito da reorientação molecular no acoplamento dipolo-dipolo entre dois spins, os núcleos são representados pelos círculos negros. A força do acoplamento dipolar depende da orientação do eixo internuclear (a tracejado) em relação ao campo magnético aplicado  $\mathbf{B}_0$ . Os momentos magnéticos dipolares (setas a cheio) são orientados pelo campo. Isto implica que o campo que cada momento dipolar magnético gera no outro depende das suas posições relativas relativamente a  $\mathbf{B}_0$ .<sup>123</sup>

Assim, a força do campo que cada um dos spins sente devido à presença do outro, depende do comprimento do vector internuclear  $\mathbf{b}$  e do ângulo  $\theta$  entre este e  $\mathbf{B}_0$  (ver Figura 3-15).

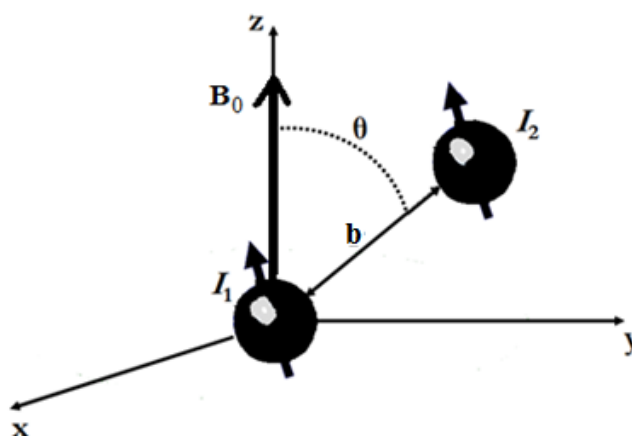


Figura 3-15 – Representação esquemática da dependência da interacção dipolar homonuclear num campo  $\mathbf{B}_0$ .<sup>123</sup>

Para um sistema de dois spins heteronuclear, a componente da interacção dipolar relevante para a relaxação é a contribuição adiabática ou secular<sup>42</sup> que interfere com o campo  $\mathbf{B}_0$ , aumentando ou diminuindo o seu efeito, perturbando deste modo as energias de Zeeman. A frequência de

transição será dada por  $\nu = \nu_0 \pm D(3\cos^2\theta - 1)/2$ , onde  $D$  é a constante de acoplamento dipolar entre os dois núcleos,  $D = (\mu_0/4\pi)\gamma_A\gamma_X\hbar/b^3$ .<sup>42,43</sup>

Para um sistema de dois spins isolados homonucleares, como por exemplo dois prótons, são relevantes para a relaxação as contribuições adiabáticas e não adiabáticas. A frequência de transição é dada por  $\nu = \nu_0 \pm 3D(3\cos^2\theta - 1)/4$ .<sup>42,43</sup>

Em sólidos amorfos ou policristalinos, as moléculas estão essencialmente fixas mas as suas orientações em relação ao campo magnético vão variando, o que implica a existência de um grande leque de frequências de ressonância que se traduzirá no espectro por um considerável alargamento das bandas. Em cristais onde o número de diferentes orientações é reduzido, ou existe apenas uma orientação relativa dos dipolos, a interacção dipolar manifesta-se no espectro pelo desvio espectral da banda numa magnitude que depende da orientação do cristal relativamente a  $\mathbf{B}_0$ <sup>122</sup> dada por  $D(3\cos^2\theta - 1)$ , para um acoplamento heteronuclear, e por  $3D(3\cos^2\theta - 1)/2$  para o acoplamento homonuclear.<sup>42</sup> Em solução os rápidos movimentos moleculares orientam a molécula em todas as direcções possíveis e em média o efeito da interacção dipolar é anulado, não sendo visível no espectro o alargamento das bandas. No entanto mesmo em solução as interacções dipolares apesar de serem em média nulas contribuem significativamente para o processo de relaxação.<sup>42</sup>

### 3.5.4 O acoplamento quadrupolar

Núcleos com  $I > 1/2$  além de um momento dipolar magnético possuem também um momento quadrupolar eléctrico, em resultado da distribuição não esférica da carga eléctrica (ver Figura 3-16).<sup>43,47,123</sup>

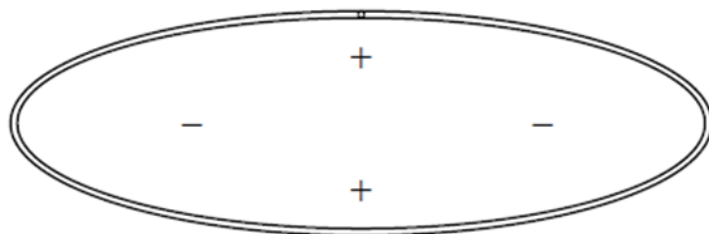


Figura 3-16 – Representação esquemática de uma distribuição de cargas não esférica responsável pelo aparecimento do momento quadrupolar eléctrico.<sup>142</sup>

Nesta situação os spins nucleares podem interagir não apenas com os campos magnéticos externos e locais mas também com qualquer gradiente do campo eléctrico a que esses núcleos estão

sujeitos. Este gradiente aparece naturalmente se a molécula onde se encontre inserido não tiver uma geometria cúbica, tetraédrica ou octaédrica,<sup>42,43,123</sup> em virtude da distribuição dos electrões e núcleos que se encontram na sua vizinhança.<sup>123</sup> A energia da interacção é expressa pela constante de acoplamento quadrupolar nuclear,<sup>42</sup>  $X^4$ , que depende da grandeza do momento quadrupolar eléctrico do núcleo,  $Q$ , e da força do gradiente do campo eléctrico na principal direcção,  $q_{zz}$ . A magnitude e a forma do gradiente do campo eléctrico dependem da simetria, caracterizada pelo parâmetro de assimetria,  $\eta$ ,<sup>124,142</sup> da distribuição das cargas nucleares e dos electrões, em torno desse núcleo (ver Figura 3-17).<sup>123</sup>

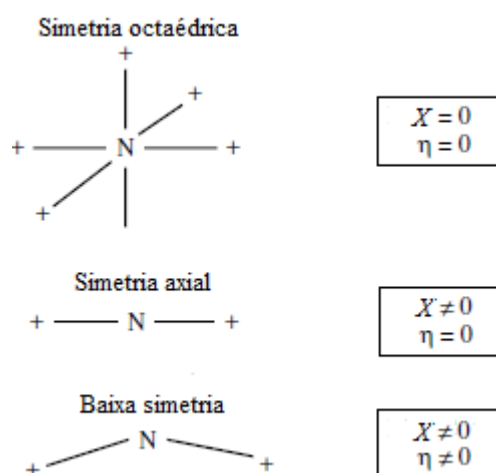


Figura 3-17 – Variação de  $X$  e  $\eta$  em função da simetria da distribuição das cargas em torno do núcleo N.<sup>123</sup>

A orientação mais comum do gradiente do campo eléctrico é ao longo das ligações químicas. Numa ligação química heteronuclear entre dois átomos A-B, o campo eléctrico vai variando e o gradiente do campo eléctrico em A depende da carga em B e do comprimento da ligação.<sup>123</sup>

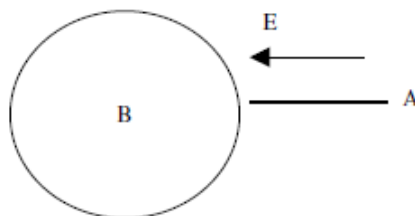


Figura 3-18 – Representação esquemática de um campo eléctrico não homogêneo;  $E$ , variando ao longo da ligação A-B.<sup>123</sup>

<sup>4</sup>  $X = e^2 q_{zz} Q / h$ , onde  $e$  é a carga do protão.

Quando um núcleo quadrupolar é colocado num campo magnético estático  $\mathbf{B}_0$ , a energia total do spin nuclear tem a contribuição da energia de Zeeman, resultante da acção do campo magnético sobre o momento angular de spin, e a contribuição da energia quadrupolar, resultante do efeito da interacção quadrupolar, que depende da orientação da estrutura química que contém o núcleo em relação a  $\mathbf{B}_0$ .<sup>123</sup> No caso da grandeza de interacção de Zeeman ser muito superior à da interacção quadrupolar, é o campo magnético e não o gradiente do campo eléctrico que determina a quantização dos estados de energia de spin nuclear, que são essencialmente os níveis de energia de Zeeman perturbados pelos efeitos quadrupolares. Estas perturbações manifestam-se através de pequenas variações nas energias dos níveis de Zeeman, que traduzem a contribuição da energia da interacção quadrupolar de cada núcleo para a energia dos estados fundamentais de spin nuclear.<sup>42,43,123</sup>

O facto da interacção quadrupolar depender da orientação do gradiente do campo eléctrico com o campo magnético externo, já que a orientação do momento quadrupolar em relação ao gradiente é fixa no referencial da molécula (ver Figura 3-19),<sup>42,43,46,123,142</sup> pode originar uma contribuição insignificante para a energia dos estados de spin desde que os movimentos isotrópicos dos líquidos sejam suficientemente rápidos para que, na escala de tempo da RMN, a sua resultante seja nula, reduzindo os espectros quadrupolares a linhas simples. Contudo, este processo nem sempre é completo, dando origem ao alargamento das bandas do espectro de RMN, que pode variar de alguns Hz a dezenas de kHz.<sup>42,43,123,142</sup> Nos sólidos e em fluidos mais viscosos, a interacção quadrupolar nunca é completamente anulada devido aos constrangimentos e anisotropia dos movimentos moleculares. Assim, embora possa ser reduzida, permanece sempre, na escala de tempo de observação da RMN, como efeito residual.<sup>50,142</sup>

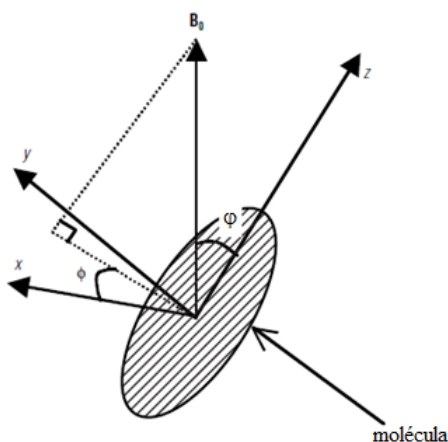


Figura 3-19 – Definição dos ângulos  $\phi$  e  $\theta$  que definem a orientação molecular em relação a  $\mathbf{B}_0$ . O referencial é o referencial fixo da molécula.<sup>123</sup>



Para núcleos com pequenos momentos quadrupolares, é possível obter expressões para a correcção quadrupolar da energia dos estados de spin nuclear.<sup>42</sup> A Figura 3-20 ilustra três efeitos possíveis que a interacção quadrupolar tem sobre os níveis de energia e transições ( $\Delta m_I = \pm 1$ ), para  $I = 1$ , em geral o número de transições a ser consideradas pelo efeito do acoplamento quadrupolar é  $2I$ .<sup>123</sup> No caso da esquerda a correcção dos níveis de energia de Zeeman é nula e as duas transições são degeneradas, observando-se apenas um pico no espectro. Nos outros dois casos existe correcção dos níveis de Zeeman e as transições,  $m_I: -1 \leftrightarrow 0$  e  $m_I: 0 \leftrightarrow +1$ , deixam de ser degeneradas e o desdobramento do pico em doubleto observado no espectro, corresponde à diferença da energia necessária para possibilitar cada uma das transições. No caso de simetria axial as frequências de transição, para a perturbação de primeira ordem,<sup>42</sup> ao centro na Figura 3-20, são dadas por  $\nu_{-1 \leftrightarrow 0}^{(1)} = -(3/8)X(3\cos^2 \varphi - 1)$  e  $\nu_{0 \leftrightarrow +1}^{(1)} = (3/8)X(3\cos^2 \varphi - 1)$ , onde  $\varphi$  é o ângulo entre  $\mathbf{B}_0$  e o gradiente do campo eléctrico (ver Figura 3-19).<sup>123</sup> Caso a amostra em observação fosse um sólido, a dependência das frequências de transição do factor,  $-(3\cos^2 \varphi - 1)$  para a transição  $-1 \leftrightarrow 0$  e  $+(3\cos^2 \varphi - 1)$  para a transição  $0 \leftrightarrow +1$ , implica que a forma espectável para o espectro de um núcleo com  $I=1$  e simetria axial seria o espectro de pó quadrupolar mostrado na Figura 3-21.<sup>42,142</sup>

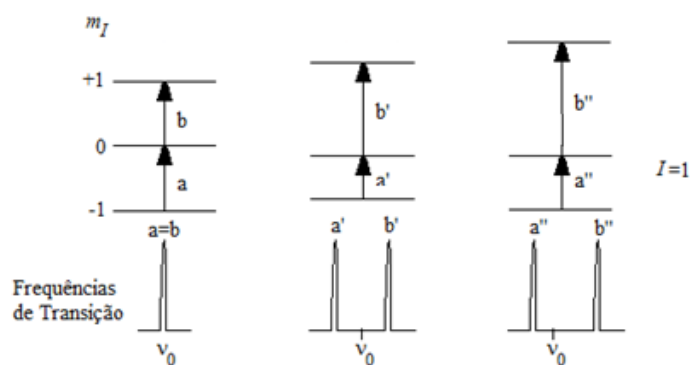


Figura 3-20 – Representação esquemática da estrutura fina quadrupolar. Diagrama de níveis de energia, transições e frequências de transição até à segunda ordem<sup>42</sup> na perturbação dos níveis de Zeeman pelos efeitos quadrupolares;  $\nu_0$  é a frequência de transição na ausência de perturbações.<sup>42</sup>

O acoplamento quadrupolar eléctrico constitui um forte mecanismo de relaxação sendo geralmente o mecanismo dominante para núcleos com spin  $I > 1/2$ .<sup>123,142</sup> A reorientação das moléculas em relação ao campo magnético externo modela a energia da interacção quadrupolar, originando campos magnéticos flutuantes que actuam como indutores da relaxação dos spins nucleares como qualquer outro campo flutuante local com frequências próximas da frequência de Larmor dos spins nucleares.<sup>42,43,46,142</sup>

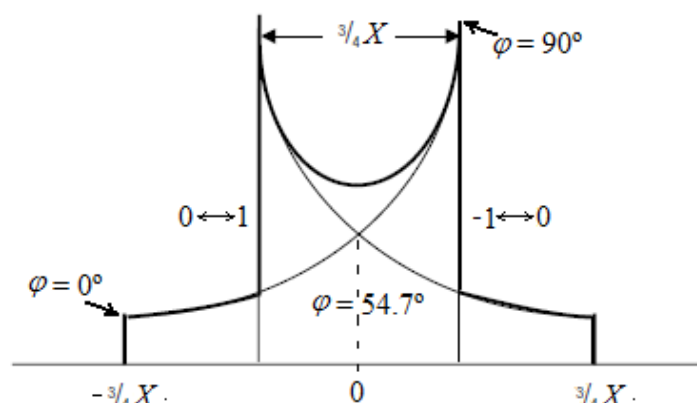


Figura 3-21 – Espectro de pó de primeira ordem devido à interação quadrupolar para spins  $I=1$  e um gradiente de campo eléctrico com simetria axial ( $\eta=0$ ).<sup>42,142</sup>

### 3.6 A relaxação em materiais poliméricos

A relaxação da magnetização nuclear nos materiais poliméricos, a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, apresenta componentes associadas quer aos líquidos quer aos sólidos.<sup>37,38,49,52,53,57,60,99,127-129,143-145</sup> Esta dualidade é uma característica típica destes materiais viscoelásticos e resulta do facto de as suas cadeias moleculares apresentarem dinâmicas que percorrem um largo leque de escalas de tempo.<sup>29,35,56,140</sup> A nível local os movimentos moleculares são, em amplitude e na escala de tempo, do tipo da difusão Browniana nos líquidos. Estes movimentos rápidos, entre  $10^{-12}$  e  $10^{-9}$  s, consistem em oscilações intramonoméricas e rotações isoméricas em torno de ligações simples nos monómeros.<sup>29,35,37,38,56,140</sup> No entanto, segundo Cohen Addad,<sup>29,35,37,38</sup> ao contrário do que acontece nos líquidos estes movimentos, embora se dêem em todas as direcções espaciais, não têm uma distribuição isotrópica no tempo e, por consequência, não anulam a totalidade das interações de spin ou quadrupolares. Esta anisotropia é devida às restrições ao movimento, impostas pela existência de entrelaçamentos e pelas reticulações físicas ou químicas, em sistemas reticulados, que impedem a reconfiguração livre das sub-cadeias, através dos movimentos tipo Rouse,<sup>57,58,60,72,76,99,146-150</sup> que apesar de ocorrerem numa escala de tempo na ordem dos  $10^{-6}$  s, são mais lentos, mas ainda observáveis na escala de tempo de uma experiência de RMN.<sup>35,56,150</sup> Saliente-se que na dinâmica das cadeias poliméricas, limitada à escala de tempo da RMN, não são contemplados, na maior parte das situações, movimentos colectivos do tipo reptação<sup>5</sup>, muito mais lentos por envolverem movimentos cooperativos entre cadeias ou sub-

<sup>5</sup> Os movimentos de difusão por reptação envolvem movimentos cooperativos de várias cadeias, podem ter tempos de correlação na ordem do segundo, não são relevantes neste contexto por serem demasiado lentos.<sup>35,37,38,148</sup>

cadeias, embora seja reconhecida a contribuição destes movimentos para a relaxação da magnetização em cadeias mais curtas ou em presença de solvente.<sup>35,140</sup>

Na  $^1\text{H}$  RMN de materiais poliméricos, as interações de spin dominantes na relaxação da magnetização são geralmente os acoplamentos dipolares,<sup>29,54,134,145</sup> o comportamento entre o sólido e o líquido, destes materiais é evidenciado pelo anulamento da maior parte das interações dipolares através dos movimentos rápidos dos segmentos estruturais das sub-cadeias, mas o facto de serem anisotrópicos, devidos aos constrangimentos topológicos - entrelaçamentos, reticulações físicas e reticulações químicas caso existam - não conseguem anular a interação na totalidade, deixando que as moléculas conservem alguma interação dipolar, típica dos sólidos, mas com uma intensidade muito menor, em cerca de duas ordens de grandeza. A energia da interação dipolar residual, depende do grau de anisotropia dos movimentos que por sua vez depende, no caso dos elastómeros, da densidade de reticulação e dos entrelaçamentos.<sup>29,34,35,37,38,55,56,58,60,63,127,130,140,146,148</sup>

O efeito dos constrangimentos da dinâmica molecular nos materiais poliméricos é particularmente evidente na relaxação transversal da  $^1\text{H}$  RMN.<sup>29,35,37,38,49,54,56,57,59,60,68,79,80,82,83,134,140,151-153</sup> No caso de ser modelada por mecanismos de interação dipolar directa, as curvas do decaimento da magnetização em função do tempo, geralmente apresentam formas complexas que se desviam da dependência exponencial do tempo previstas pelas equações de Bloch.<sup>37,38,42,43</sup> A análise integral dessas curvas de relaxação da magnetização transversal, recorrendo a modelos moleculares adequados, torna possível a obtenção de parâmetros cujo valor pode ser relacionado quantitativamente com a densidade de reticulação das redes elastoméricas.<sup>29,37,38,56,57,60,61,79,80,83,151</sup>

### 3.6.1 Os modelos moleculares

Existem, tanto quanto é do nosso conhecimento, dois modelos moleculares para a interpretação das curvas de relaxação transversal do próton obtidas para os polímeros acima da  $T_g$ , que permitem obter parâmetros directamente relacionados com a densidade de reticulação, e que aqui se designam pelo nome dos seus autores, modelo Cohen Addad,<sup>37,38</sup> modelo Sotta<sup>29</sup> e um modelo semi-empírico, modelo BPP<sup>6</sup>/Anderson-Weiss.<sup>79,80,151,154</sup>

Qualquer dos modelos considera que as interações dipolares são a resultante da média sobre todas as conformações de uma sub-cadeia de  $n_e$  segmentos de Kuhn livremente ligados, com

---

<sup>6</sup> Bloembergen-Purcell-Pound

um comprimento é proporcional a  $c_\infty$ , e cujos limites são os pontos de reticulação ou entrelaçamento,<sup>61,130</sup> mas sendo suficientemente grandes para obedecerem a uma estatística Gaussiana,<sup>29,61,130</sup> sendo o seu comprimento médio dado pelo vector topo a topo definido na Eq. 2.3.

Também qualquer dos modelos, assume a existência dos movimentos estocásticos de pequena escala entre ligações das sub-cadeias, que contribuem para a relaxação transversal do polímero, em processos convencionais típicos dos líquidos,<sup>37,62</sup> caracterizados por uma velocidade de relaxação  $1/T_2$ , e que são expressos pelo factor exponencial  $\exp\left(-t/T_2\right)$ .

### 3.6.1.1 O modelo Cohen-Addad

Os modelos de Cohen-Addad e Sotta partem com uma aproximação idêntica, considerando que o vector topo a topo das sub-cadeias não varia na escala de tempos da RMN, e que a distribuição desses vectores obedece a uma estatística Gaussiana.<sup>29,37,38</sup> Também em comum têm o conceito que só os spins pertencentes ao mesmo elo da cadeia são capazes de interagir com energia suficiente para tornar relevante o seu contributo para a relaxação da amostra, e que essas interacções dipolares estão isoladas entre si.

Cohen-Addad tem em consideração apenas as interacções entre pares de spin isolados,<sup>37,38</sup> sendo que a função de relaxação transversal é a resultante do conjunto de todos os pares de interacções, um em cada segmento estrutural da sub-cadeia ideal, constituída por  $n_e$  segmentos, considerados individualmente.<sup>37,38</sup> Isto porque este modelo assume que os movimentos de cada segmento são anisotrópicos, como consequência de os extremos das sub-cadeias se encontrarem fixos pelas reticulações, quer estas sejam físicas ou químicas.<sup>37,70</sup>

A expressão dada pela Eq. 3.12, é a função de relaxação transversal,  $M(t)$ , do modelo de Cohen-Addad, contendo dois parâmetros ajustáveis  $T_2$  e  $n_e$ . Nesta equação,  $D$  é a constante de acoplamento dipolar do par de protões,  $t$  é o tempo,  $n_e$  é o número de segmentos de Kuhn, assumindo-se, neste modelo, que cada segmento estatístico livremente articulado transporta apenas par de spins acoplados isolado dos restantes.<sup>37,53,144,145</sup>

$$\begin{aligned}
M(t) &= \exp\left(-t/T_2\right) \frac{\sqrt{1+3(\Theta)^2+B(\Theta)}}{\sqrt{2}B(\Theta)} \\
B &= \sqrt{1+3(\Theta)^2+4(\Theta)^6} \\
\Theta &= \frac{0.5tD}{3n_e}
\end{aligned}
\tag{Eq. 3.12}$$

### 3.6.1.2 O modelo Sotta

O modelo de Sotta, também apenas considera pares isolados de spin, mas a aproximação é feita considerando que a anisotropia é induzida pelos movimentos colectivos do tipo Rouse da sub-cadeia, cujos extremos são assumidos como fixos nas suas posições médias, e não pelos movimentos dos segmentos da cadeia, que considera serem suficientemente rápidos e isotrópicos para anularem as interacções dipolares dos pares isolados e de possíveis interacções com os prótons vizinhos, assumindo a interacção residual resultante como uma média para a sub-cadeia.<sup>29,70</sup>

A expressão dada pela Eq. 3.13,<sup>29,62</sup> traduz a evolução da magnetização no tempo segundo o modelo de Sotta. Tal como o modelo anterior contém dois parâmetros ajustáveis  $T_2$  e  $N_e$ , sendo  $N_e = n_e/k$ , onde  $k$  é um factor geométrico que depende do modelo adoptado para descrever a cadeia,<sup>29,62,152,155</sup> para uma cadeia ligada livremente tem o valor de  $3/5$ .<sup>29,129,130,135-137</sup>

$$\begin{aligned}
M(t) &= \exp\left(-t/T_2\right) M_0 \frac{\sqrt{1+3\Phi+\Gamma}}{\sqrt{2}\Gamma} \\
\Gamma &= (1+\Phi)\sqrt{1+4\Phi} \\
\Phi &= \left(\frac{Dt}{3N_e}\right)^2
\end{aligned}
\tag{Eq. 3.13}$$

### 3.6.1.3 O modelo BPP/Anderson-Weiss

Este modelo semi-empírico, assume que existe uma distribuição Gaussiana das interacções dipolares, e, apesar de considerar que o comprimento do vector topo a topo das sub-cadeias é constante, admite a contribuição de movimentos cooperativos lentos de toda a sub-cadeia, para o decaimento da magnetização em materiais pouco reticulados, como é o caso dos elastómeros.<sup>62,80,83,151</sup> Estes princípios põem em causa os assumidos pelos modelos anteriores, já

que considerar os movimentos cooperativos de toda a sub-cadeia pressupõe que os pontos de reticulação não se encontram fixos, sendo até possível considerar os movimentos de reptação senão da totalidade da sub-cadeia pelo menos em parte dela.<sup>76</sup> Por outro lado a distribuição Gaussiana das interações dipolares podem pressupor a interação entre todas as interações dipolares existentes,<sup>55,62</sup> pondo em causa o isolamento dos pares dipolares assumido nos dois modelos anteriores.

A Eq. 3.14 é a expressão obtida para este modelo, que contém três parâmetros ajustáveis,  $T_2$ ,  $q$  e  $\tau_s$ . O parâmetro que caracteriza a anisotropia dos movimentos é dado por,  $q=M_{2r}/M_2$ ,<sup>62,80</sup>  $M_2$  é o segundo momento da interação dipolar do polímero abaixo da Tg e  $M_{2r}$  o segundo momento residual que não é anulado devido à anisotropia dos movimentos moleculares,<sup>80,83</sup>  $\tau_s$  é o tempo de correlação médio dos movimentos lentos que envolvem movimentos corporativos entre sub-cadeias da rede.<sup>80</sup>

$$M(t) = \exp \left[ -\frac{t}{T_2} - qM_2\tau_s^2 \left( \exp \left( -\frac{t}{\tau_s} \right) + \frac{t}{\tau_s} - 1 \right) \right] \quad \text{Eq. 3.14}$$

### 3.7 $^2\text{H}$ RMN em sistemas elastoméricos

A ressonância magnética nuclear de deutério,  $^2\text{H}$  RMN, tem sido utilizada para caracterizar a dinâmica molecular dos materiais poliméricos, em especial nas redes elastoméricas,<sup>34,35,50,63,65,66,72,74,77,84,85,148,156,157</sup> com o objectivo de observar as modificações na orientação e ordenamento local das sub-cadeias, quando sujeitas a esforços mecânicos, e relacionar esse facto com as restrições ao movimento provocados por entrelaçamentos ou reticulações.

A interação predominante para um sistema de spins de deutério,  $I=1$ , é a interação quadrupolar,<sup>142,158</sup> que no caso de existir anisotropia nos movimentos das moléculas onde estejam eventualmente inseridos, é apenas parcialmente reduzida a uma interação residual. Se os movimentos moleculares, induzidos pela deformação da cadeia, forem uniaxiais e em torno do eixo de simetria da molécula, o espectro do deutério será um dobleto simétrico cuja separação,  $\Delta_\nu$ , é dada, em unidades de frequência, pela Eq. 3.15,<sup>34,50,77,85,148,156,159,160</sup> onde  $S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$ , é o parâmetro de orientação molecular, resultante da orientação média do eixo de simetria da molécula,  $\mathbf{C}$  (ver Figura 3-22) relativamente a  $\mathbf{F}$  que é o vector de orientação da deformação uniaxial (o símbolo  $\langle \rangle$  indica uma média sobre os movimentos moleculares suficientemente rápidos na escala

de tempo da RMN),  $\Omega$  é o ângulo do eixo de orientação da deformação uniaxial com o eixo de orientação de  $\mathbf{B}_0$ ,  $\alpha$  é o ângulo entre a direcção que define a orientação principal da interacção quadrupolar, que neste caso cai sobre a ligação C-D, e o eixo de simetria local da molécula, e  $P_2$  é o segundo polinómio de Legendre<sup>7</sup>.

$$\Delta_\nu = \frac{3}{2} X P_2(\cos \alpha) S P_2(\cos \Omega) \quad \text{Eq. 3.15}$$

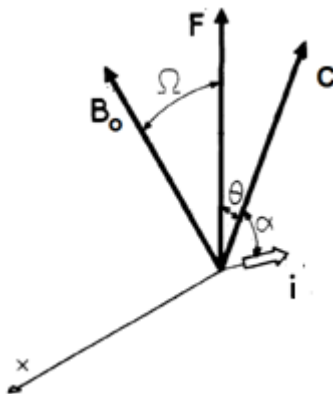


Figura 3-22 – Esquema de orientação do vector  $\mathbf{i}$ , que define a interacção quadrupolar da ligação C-D, em relação ao eixo de simetria da molécula,  $\mathbf{C}$ , e ao vector da força aplicada  $\mathbf{F}$  que forma um ângulo  $\Omega$  com o campo magnético  $\mathbf{B}_0$ .<sup>34</sup>

As técnicas de  $^2\text{H}$  RMN desenvolvidas para o estudo de materiais técnicos industriais, são baseadas no recurso a moléculas deuteradas como sondas de  $^2\text{H}$  RMN, em virtude do deutério não estar presente na sua composição química. Estas moléculas são introduzidas, por difusão, nas redes elastoméricas, ocupando parte do volume livre do material. Quando o material é deformado devido à orientação e ao ordenamento local das sub-cadeias induzido pelo esforço mecânico, o volume livre diminui e a anisotropia dos movimentos Brownianos vai-se acentuando em função da deformação da rede elastomérica. No entanto, a limitação dos movimentos das sondas moleculares a movimentos uniaxiais com o conseqüente aparecimento do duplete no espectro de RMN, segundo Deloche e Sotta,<sup>50</sup> resulta da anisotropia induzida não só pelo estiramento do elastómero mas também e sobretudo da interacção entre os segmentos das sub-cadeias,<sup>63,65,66,72,77,148,156</sup> através do efeito do volume excluído<sup>65,67,70,72-74,161</sup> ou de uma interacção “pseudonemática”<sup>148</sup> dos segmentos da sub-cadeia polimérica.<sup>34,35,50,77</sup>

Para enquadrar este fenómeno foi proposto um modelo,<sup>34,35,50,77</sup> que introduz um parâmetro,  $0 < u < 1$ , onde 0 seria o valor de  $u$  para um material completamente isotrópico e 1 para um material

<sup>7</sup>  $P_2(\cos x) = \frac{3\cos^2 x - 1}{2}$

tipo nemático, que caracteriza a força média da interacção entre os segmentos das cadeias. O modelo prevê uma relação linear entre a separação dos picos do dobleto e a razão de deformação,  $\lambda$ , que pode ser estabelecida pela expressão Eq. 3.16. No caso de utilização de sondas moleculares, é possível estimar o parâmetro de orientação molecular através da Eq. 3.17.<sup>63</sup> O modelo da cadeia adoptado consiste numa cadeia ligada livremente estatisticamente equivalente à cadeia real, constituída por  $n_e$  segmentos de Kuhn, com um comprimento proporcional a  $c_\infty$ , que é o número de ligações mínimo da cadeia principal que o segmento estatístico deve ter para assegurar uma orientação independente da anterior.

$$\Delta_\nu = X \frac{2}{5N_e} \frac{u}{1-u} \frac{3\cos^2\Omega - 1}{2} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad \text{Eq. 3.16}$$

$$S = \frac{1}{5N_e} \frac{u}{1-u} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad \text{Eq. 3.17}$$



## 4 Realização experimental

---

### 4.1 *Processamento de elastômeros*

As misturas de borracha podem ser efectuadas em misturadores internos ou em moinho de rolos, sendo o produto final, um composto mais ou menos pastoso, geralmente constituído por borracha, cargas, reforçadoras ou não, e compostos químicos específicos. Embora na indústria, para este fim, os misturadores internos sejam hoje em dia mais utilizados, à escala laboratorial os moinhos de rolos continuam a ser essenciais, porque não só permitem observar o comportamento da mistura, como também oferecem maior versatilidade no planeamento de experiências, sobretudo no dimensionamento das misturas (ver Figura 4-1).

A mistura de compostos de borrachas é uma operação que envolve diversas fases,<sup>20,102</sup> que se podem classificar em:

1. Redução da viscosidade - Masticação.
2. Incorporação.
3. Mistura distributiva.
4. Mistura dispersiva.

Cada um destas fases pode ocorrer simultaneamente com outra, e passam-se mais ou menos rapidamente, consoante o tipo de material e condições de mistura.



Figura 4-1 – Moinho de rolos aberto à escala de instalação piloto.

A primeira fase tem como objectivo a redução da viscosidade da borracha, de modo a facilitar a incorporação dos diferentes aditivos. Esta operação aumenta a temperatura do sistema devido à conversão da energia mecânica em energia térmica. Nesta fase, as mudanças introduzidas na borracha são reversíveis, se a redução da viscosidade da borracha for feita apenas à custa do aumento da temperatura e da extensão das cadeias do polímero. No caso da borracha natural há também quebra das cadeias - masticação - tornando o processo irreversível. Nos moinhos de rolos, esta fase termina quando se obtém uma banda coerente nos rolos, estando então a borracha preparada para a incorporação dos outros constituintes. Com a borracha natural este período é normalmente mais longo, a menos que a borracha natural tenha sido modificada pelo produtor para uma viscosidade específica de processamento. Geralmente a NR virgem apresenta grande tenacidade, designada na gíria por nervo, e por isso requer sempre uma fase de masticação antes de se iniciar a mistura. O grau de masticação depende dos objectivos técnicos a que se propõe o produto final, geralmente baixos graus de masticação são suficientes para a incorporação de compostos químicos ou cargas. Se a borracha natural for mastigada apenas em baixo grau, admite alta concentração de cargas, e os vulcanizados têm melhores propriedades mecânicas que aqueles obtidos após masticações severas, devido à diminuição drástica do comprimento das cadeias.<sup>5,20,87,88</sup>

Após a obtenção da banda, começa a introdução sequencial das várias substâncias no composto. A escolha da ordem de introdução dos constituintes pode exercer uma influência

profunda na eficiência da mistura, e consequentemente na produtividade e nas propriedades do produto resultante. Nesta fase, a incorporação e a mistura distributiva, ocorrem simultaneamente, e o objectivo último é conseguir uma dispersão homogênea de todos os componentes. Para tal, uma regra de ouro é adicionar no início os componentes que entrem em mais pequenas quantidades, geralmente aceleradores e antioxidantes, de modo a que no fim do ciclo de mistura se encontrem perfeitamente dispersos.<sup>102</sup>

A adição do agente de vulcanização deve ser feita em último lugar, e é vulgar deixar esta operação para um segundo ciclo de mistura, para evitar que devido à temperatura relativamente elevada a que o sistema eventualmente se encontre, a mistura inicie o processo de indução da vulcanização nos rolos, antes de estar homogeneizada. É portanto fundamental ter em atenção a temperatura do composto antes da incorporação do agente de vulcanização.<sup>2,20,87,88</sup>

Após a introdução de todos os reagentes devem-se fazer cortes e dobras na banda, para se conseguir uma homogeneização mais completa, retirando-se depois a mistura dos rolos.

Saliente-se que os rolos rolam a velocidades diferentes, e que a abertura entre eles deve ser controlada para que, nessa zona, a borracha seja obrigada a fluir de modo a constituir um pequeno rolo que se designa por rolo de mistura. Para manter este rolo ao longo do ciclo de mistura, pode ser necessário ir variando esta abertura à medida que o volume da mistura aumenta.

O tempo de masticação e a ordem de introdução das substâncias constituintes da formulação são variáveis fundamentais para se obter materiais elastoméricos de NR reproduzíveis, do mesmo modo deverão ser controladas todas as variáveis que tenham influência no trabalho mecânico realizado sobre o material, como o tempo total do ciclo de mistura, a velocidade e as folgas entre rolos durante o ciclo de processamento.<sup>102</sup>

#### **4.1.1 Preparação dos Compostos**

As misturas dos compostos utilizados neste estudo foi realizada num moinho de rolos, com uma razão de fricção fixa de 1:1.2, sem controlo de temperatura (ver Figura 4-1). O sistema era refrigerado por passagem de água no interior dos rolos. Para evitar o possível efeito da temperatura, no trabalho mecânico exercido sobre os compostos as misturas foram sempre efectuadas de manhã, com uma temperatura do laboratório de aproximadamente 20°C, e com o caudal da água de refrigeração no máximo.

As misturas foram realizadas em dois ciclos. No primeiro ciclo preparou-se o composto mãe onde todos os ingredientes foram introduzidos à excepção do enxofre e do acelerador, que foram introduzidos num segundo ciclo 24 horas após o primeiro, após divisão da mistura mãe em nove partes iguais.

Depois de retirados dos rolos, o que acontecia no fim de cada ciclo, os compostos foram sempre envolvidos, separadamente, por um filme transparente de polietileno e guardados em caixas de madeira fechadas.

#### 4.1.2 Materiais Utilizados

Nos oito compostos de NR estudados, utilizou-se uma borracha do tipo SMR 10, fornecida por *MacMol Rubber Products*. O sistema de reticulação, proveniente de lotes industriais, era constituído por enxofre, ácido esteárico, óxido de zinco (ZnO) e N-Ciclohexil Benzotiazil Sulfenamida (CBS).

#### 4.1.3 Formulações, Sequência e Tempos de Mistura

Com o objectivo de simplificar as formulações de NR, não se misturaram óleos, cargas ou antioxidantes nos compostos, para evitar introduzir variáveis que dificultassem a interpretação dos resultados. A Tabela 4.1 apresenta as formulações utilizadas.

	Tabela 4.1 - Formulações dos compostos de NR (phr <sup>8</sup> ).							
	NR 1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
NR	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	0.35	0.60	1.00	1.50	1.80	2.40	2.90	6.00
Enxofre	0.6	1.0	1.7	2.5	3.0	4.0	5.0	10.0

<sup>8</sup> phr – partes por cem de borracha

Depois de otimizados os tempos de masticação da borracha natural, e as folgas entre rolos nas várias fases da mistura, procedeu-se ao processamento dos vários dos compostos de NR, nos dois ciclos já referidos, com a sequência abaixo descrita:

• 0-18 min.	Masticação	Folga entre rolos: - 3 min a 0.5 mm - 12 min a 1mm - 3 min a 1.25 mm - 3 min a 1.5 mm
• 18-24min.	Adição de ZnO e Ácido Esteárico	Folga entre rolos - 1.5 mm
• 24-30 min.	Cortes à esquerda e à direita	Folga entre rolos - 1.5 mm

No final, a banda era cortada e retirada dos rolos. Procedia-se então ao afinamento, passando o composto 10 vezes nos rolos com uma folga de 0.5 mm. O composto era guardado durante 24 horas, adicionando-se no segundo ciclo, o acelerador e o enxofre do seguinte modo:

• 0-2 min.	Adição de CBS e Enxofre	Folga entre rolos - 0.5 mm
• 2-7 min.	Cortes à esquerda e à direita	Folga entre rolos - 0.25 mm

No final, a banda era cortada e efectuava-se novo afinamento através da passagem do composto de borracha 5 vezes por entre os rolos com uma folga de 0.25 mm.

#### **4.1.4 Vulcanização**

##### **4.1.4.1 Características da vulcanização**

A passagem do material de um estado predominantemente viscoso a um estado predominantemente elástico, processa-se de um modo contínuo à medida que a reacção de vulcanização decorre, com o aumento do número de ligações reticulares por unidade de volume, e em consequência, com o aumento do número de sub-cadeias elasticamente activas por unidade de volume, isto é, com o aumento da densidade de reticulação. A maioria dos aparelhos comerciais utiliza uma grandeza directamente proporcional ao módulo de corte,  $G$ , para monitorizar a evolução da reacção em função do tempo.<sup>3,5,7</sup> Geralmente a grandeza medida é o binário necessário para o equipamento, designado por reómetro, impor uma deformação cíclica a uma amostra de borracha, com amplitude e velocidade constante. O fundamento desta técnica é a relação directa entre o

módulo de corte e a densidade de reticulação estabelecida pela Eq. 4.1, onde  $G$  é directamente proporcional à densidade de reticulação,  $N$ .<sup>13,20,22</sup>

$$G = NKT \quad \text{Eq. 4.1}$$

Para  $N$  ser obtido em unidades de moles de sub-cadeias da rede por unidade de volume,<sup>9,10</sup> introduz-se o número de Avogrado, substituindo a constante de Boltzman pela constante dos gases perfeitos,  $R$ , obtendo-se a Eq. 4.2.<sup>10</sup>

$$G = NRT \quad \text{Eq. 4.2}$$

Uma curva de vulcanização típica de uma mistura de borracha, obtida num reómetro de disco oscilante (ver secção 4.1.4.3) é apresentada na Figura 4-2. A curva esquematizada, ilustra as três regiões principais da vulcanização (numeradas de I a III). A primeira região é o período de indução da vulcanização ou zona de processamento, onde a reacção química do acelerador se inicia com a formação de um complexo activo de enxofre, resultante da reacção em primeiro lugar do acelerador com os activadores e posteriormente com o enxofre molecular.<sup>5,19,22,102</sup> A segunda zona é o período de cura ou vulcanização, onde as estruturas iniciais da rede são formadas, e os produtos intermediários da reacção química dos aceleradores são consumidos.<sup>21,22</sup> A terceira é uma zona de pós reticulação, que envolve reacções de encurtamento ou degradação das ligações reticulares. Nesta zona as implicações nas curvas reométricas podem ser de três tipos: a reversão (degradação das ligações químicas entre moléculas adjacentes ou do próprio polímero), a cura continuada (geralmente a velocidade inferior) ou o patamar, onde o equilíbrio químico da reacção é alcançado e não existe degradação do polímero.<sup>21,22</sup>

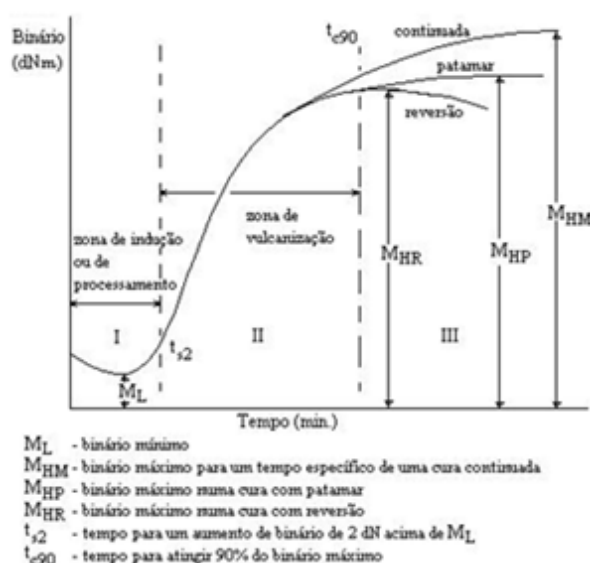


Figura 4-2 - Curvas de vulcanização típicas de uma mistura de borracha.<sup>102</sup>

A análise da curva de vulcanização permite obter informação muito importante sobre o material. Desde logo o tempo de indução, *scorch time*, que é de extrema importância para o processamento, já que marca o início da vulcanização, onde o material deixa de poder adoptar um fluxo laminar, tornando o seu processamento muito complexo. O tempo de indução é definido como o tempo necessário para um aumento de duas unidades de binário em relação ao mínimo registado. Outro parâmetro fundamental é o tempo óptimo de vulcanização, que é o tempo necessário para que o binário atinja um determinado valor dado pela expressão seguinte:

$$\frac{Y}{100}(M_{HR} - M_L) + M_L \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde Y é a percentagem de cura pretendida. Esta percentagem, para materiais cuja utilização seja em condições onde serão sujeitos a esforços mecânicos variados, é normalmente de 90%, considerando-se que este valor corresponde ao melhor compromisso entre várias propriedades conferidas pela cura. O tempo de vulcanização necessário para que o material tenha uma cura de 90% é normalmente simbolizado por  $t_{c90}$ . Note-se que a Eq. 4.3 está escrita para o caso de existir reversão, para as curvas com patamar ou de cura continuada,  $M_{HR}$  é substituído por  $M_{HP}$  e  $M_{HM}$ , respectivamente (ver Figura 4-2).<sup>20</sup>

#### 4.1.4.2 Sistemas de vulcanização

Apesar da borracha natural poder ser reticulada por vários processos, na prática são os sistemas acelerados de enxofre que são predominantemente utilizados, sendo normalmente mais ricos em enxofre e menos em aceleradores do que aqueles utilizados nas borrachas sintéticas, devido à estrutura química do polímero, isto é, devido ao grande número de ligações insaturadas existentes no polímero.<sup>24</sup>

Actualmente são também utilizados sistemas acelerados de enxofre, optimizados para melhorar o comportamento dos elastómeros de NR ao calor, que constitui uma grande limitação à utilização destes elastómeros - uma temperatura de 70 °C é suficiente para iniciar o processo de degradação destes materiais, quando não são formulados especificamente para este propósito.<sup>2</sup> Estes sistemas são designados por “semi-eficientes”, (semi-EV), e “eficientes” (EV), e tendo como particularidade o recurso a baixos teores de enxofre e a altas concentrações de aceleradores

relativamente aos sistemas acelerados convencionais. Os sistemas semi-EV são utilizados quando se pretende atingir uma solução de compromisso entre as propriedades mecânicas e a resistência ao calor, os sistemas EV, menos ricos em enxofre, são utilizados quando o objectivo principal é a resistência ao calor.<sup>2,21,22</sup>

Como consequência da sensibilidade ao calor, a reversão durante a vulcanização é uma característica dos compostos de NR. Por esta razão, a vulcanização é normalmente efectuada com tempos rigorosamente controlados, e a temperaturas tanto mais baixas quanto o permitir o plano de processamento, já que quanto mais altas as temperaturas de vulcanização, maior a degradação do polímero e das ligações de reticulação, o que tem implicações negativas nas propriedades mecânicas dos vulcanizados, e no tempo de duração do patamar de equilíbrio antes de ocorrer a reversão (ver secção 4.1.4.1).

#### 4.1.4.3 Determinação dos Parâmetros de Vulcanização

Os reómetros de disco oscilante (ver Figura 4-3),<sup>162,163</sup> devido à grande facilidade de utilização e de interpretação dos resultados (ver secção 4.1.4.1), são actualmente os mais divulgados quer na indústria quer nos laboratórios.



Figura 4-3 – Reómetro *Monsanto Rheometer 100S*



Num reómetro de disco oscilante, como o *Monsanto Rheometer*, uma amostra do composto de borracha, com um volume ligeiramente superior ao da câmara de teste, é introduzida numa câmara cilíndrica. Após o fecho da câmara, o composto de borracha vai envolver um rotor bicónico com um diâmetro específico que, por acção de um motor, vai oscilar sinusoidalmente com uma pequena amplitude, e uma velocidade de 15 rpm. A câmara e a amostra são mantidas à temperatura pré programada do teste, com uma precisão de  $\pm 0.5$  °C. A força de fecho da câmara é de 1.5 MPa, exercida por um pistão accionado por ar comprimido.

Neste estudo, o grau de vulcanização, foi medido usando um reómetro de disco oscilante *Monsanto Rheometer* 100S, com um ângulo de oscilação de 1°, à temperatura de 145 °C.

Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM<sup>9</sup> D 2084-75.<sup>163</sup> Os resultados obtidos permitiram a determinação do tempo de vulcanização total,  $t_{c100}$ , que de acordo com a Eq. 4.3, fazendo  $Y=100$ , é o tempo necessário para se atingir o binário máximo,  $M_{HR}$ .

As curvas reométricas ou de vulcanização obtidas para cada uma das amostras preparadas, são apresentadas na Figura 4-4 e os resultados são apresentados na Tabela 4.2. O registo das medições no equipamento utilizado era analógico, as curvas apresentadas foram digitalizadas com um *scanner* HP *scanjet 7400c* e tratadas com o software *GetData Graph Digitizer 2.24*. Saliente-se que a homogeneidade dos compostos só foi considerada boa após a obtenção de duas curvas reométricas semelhantes, de amostras retiradas de locais diferentes do composto, procedendo-se a um terceiro ensaio em caso de dúvida.

As amostras utilizadas na caracterização mecânica e na RMN foram retiradas de placas de borracha vulcanizada quadradas, com  $\pm 200$  mm de lado e  $\pm 2$  mm de espessura, que continham um pequeno quadrado com  $\pm 40$  mm de lado e  $\pm 4$  mm de espessura, localizado num dos cantos de cada placa, ver Figura 4-5, utilizado para a medição da dureza. As placas foram moldadas por compressão, e, vulcanizadas, numa prensa de pratos aquecidos, ver Figura 4-5, à temperatura a que foram obtidas as curvas reométricas e com o tempo,  $t_{c100}$ , determinado nas curvas vulcanização de cada um dos compostos preparados.

Tabela 4.2 - Características de vulcanização dos compostos de NR.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
Tempo de cura total, $t_{c100}$ , (min)	30	20	29	31	30	22	21	7
$M_{HR}$ (dN.m)	6.0	14.5	20.7	25.2	30.4	36.2	39.7	48.4
$M_{HR}-M_L^*$	4.5	13.0	19.5	24.5	29.0	34.3	38.8	47.2

\* $M_{HR}$ ,  $M_L$  - Binário máximo e mínimo, respectivamente, das curvas de vulcanização.

<sup>9</sup> American Society for Testing and Materials

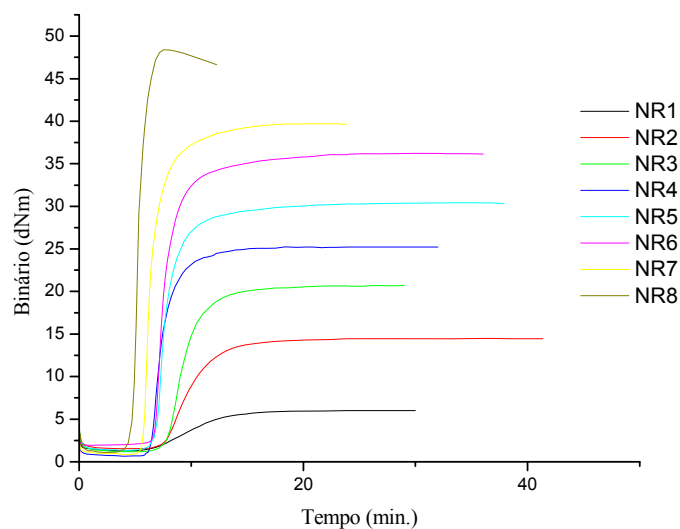


Figura 4-4 – Curvas de vulcanização dos compostos de NR.



Figura 4-5 – A prensa hidráulica de pratos aquecidos e o molde utilizados na produção das placas de borracha vulcanizada. É possível ver no molde o baixo-relevo que permite, nessa zona, a obtenção de um quadrado com 4 mm de espessura.

## 4.2 *Análise mecânica*

### 4.2.1 Determinação da densidade de reticulação por inchamento –

#### **Equação de Flory –Rehner**

A teoria do inchamento de Flory e Rehner,<sup>164</sup> equaciona o equilíbrio entre o aumento da entropia causada pela difusão das moléculas de solvente para o interior da rede elastomérica, a

diminuição da entropia conformacional das sub-cadeias da rede devido à extensão tridimensional que o fenómeno provoca,<sup>165</sup> e a variação da entalpia do sistema polímero-solvente. A entalpia do sistema é caracterizada pelo parâmetro de interacção de Flory-Huggins,<sup>6,10</sup> normalmente designado pelo símbolo  $\chi$ , e que se encontra tabelado na bibliografia para vários pares polímero-solvente.<sup>91,100</sup> A expressão matemática desta teoria pode ser escrita como a Eq. 4.4, onde  $V_1$  é o volume molar do solvente,  $V_2$  é a fracção volúmica do polímero e  $N$  é a densidade de reticulação.<sup>5,9,10</sup> A determinação da densidade de reticulação de elastómeros por este método está perfeitamente estabelecida,<sup>9,10</sup> e é frequentemente usado como método de referência.<sup>49,52,59,66,67,78,104,165,166</sup>

$$-\ln(1-V_2) + V_2 + \chi_{12}V_2^2 = V_1N \left( V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2} \right) \quad \text{Eq. 4.4}$$

Neste estudo foi utilizado como agente de inchamento o diclorometano (Riedel-deHaën p.a.), com uma massa molecular de 85.93 g mol<sup>-1</sup>, e uma densidade de 1.325 g cm<sup>-3</sup>, dada pelo fabricante, o que leva a que neste caso,  $V_1 = 61.079 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . As amostras testadas consistiam em provetes rectangulares de aproximadamente 20 mm x 30 mm com 2 mm de espessura, que foram mergulhados, individualmente, durante 48 horas em recipientes fechados com cerca de 200 ml de diclorometano de modo a ficarem completamente submersos.

Os provetes foram pesados ao ar e imersos num líquido de referência, o etanol (Riedel-deHaën p.a.) com uma densidade, indicada pelo fabricante, de 0.788 g cm<sup>-3</sup>, antes e depois do inchamento. Deste modo, a densidade dos provetes antes e depois do inchamento foi determinada pela Eq. 4.5,<sup>167</sup> onde  $\rho_0$  e  $\rho_1$  são a densidade do líquido de referência e do polímero respectivamente,  $A$  é o peso do sólido pesado ao ar e  $A'$  é a diferença entre a pesagem do sólido ao ar e do sólido imerso no líquido de referência.

$$\rho_1 = \frac{A}{A'} \rho_0 \quad \text{Eq. 4.5}$$

O volume do polímero antes e depois do inchamento foi determinado pelo produto  $A \rho_1$ , e  $V_2$  foi encontrado pela razão entre o volume do polímero apurado antes do inchamento e o volume apurado após inchamento.

Para cada amostra foram ensaiados três provetes. Os provetes inchados eram secos com papel de filtro antes das pesagens. Os ensaios foram realizados a uma temperatura ambiente de 21 °C, usando uma balança Mettler AE200 e o respectivo *kit* para medição de densidades.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados médios para as amostras ensaiadas. Não são apresentados resultados para as amostras NR1 e NR8 porque este ensaio se revelou inadequado para as especificidades destas amostras, isto é, uma densidade de reticulação muito baixa no caso da primeira e uma densidade de reticulação muita alta no segundo caso (ver Figura 4-4). A amostra NR1 após 48 horas de imersão amolecia de tal modo que se transformava numa espécie de gel que tornava impossível os procedimentos de pesagem após a imersão, sendo este comportamento atribuído ao facto das suas moléculas terem liberdade suficiente, devido à baixa densidade de reticulação, para se afastarem de tal modo pela acção do solvente que o material perdia a sua consistência de sólido. A amostra NR8, pelo contrário, tornava-se num sólido frágil que à pressão da pinça fracturava como um vidro, tornando o manuseamento da amostra após o inchamento um problema difícil, e a quase impossibilidade de pesar a amostra intacta imersa no líquido, com a montagem experimental utilizada. Este comportamento seria o resultado das suas sub-cadeias da rede estarem de tal modo estendidas pela acção do solvente que o material fracturava à mínima pressão.

Tabela 4.3 – Resultados do ensaio de inchamento (entre parênteses o desvio padrão).

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
$N$ ( $10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ )	-	1.1 (0.2)	1.4 (0.2)	1.7 (0.1)	2.0 (0.2)	2.8 (0.5)	3.1 (0.5)	-
Densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0.940 (0.003)	0.952 (0.001)	0.960 (0.001)	0.964 (0.004)	0.968 (0.004)	0.971 (0.001)	0.976 (0.002)	1.005 (0.001)

#### 4.2.2 Dureza

A dureza dos materiais elastoméricos é normalmente expressa nas escalas de dureza Shore A ou de Graus Internacionais de Dureza (GIDB em português ou IRHD<sup>10</sup> em inglês) que são praticamente iguais numa gama de durezas entre os 35 e os 100 GIDB.<sup>168</sup> Os equipamentos utilizados geralmente medem a profundidade da penetração de um percutor rígido, com cabeça cónica (Shore A) ou esférica (GIDB), enquanto a força está a ser aplicada.<sup>169</sup> A análise mecânica deste ensaio é complexa porque envolve deformações em tensão, corte e compressão.

<sup>10</sup> International Rubber Hardness Degrees

O método para medição da dureza Shore A ou GIDB em elastómeros encontra-se normalizado.<sup>170,171</sup> No ensaio segundo a norma ISO<sup>11</sup>, é usado um percutor com a cabeça esférica, ao qual é imposto uma força que depende do diâmetro da esfera do percutor. A profundidade de penetração da esfera, é medida relativamente à superfície do provete que, por sua vez, é definida através do encosto de um anel com dimensões específicas (*foot*), que cobre o percutor e pressiona o elastómero com uma determinada força. Como, devido à fluência, a penetração pode aumentar com o tempo, as medições são efectuadas após um intervalo de tempo, fixado arbitrariamente, de 30 s após a aplicação da força de penetração. A acção do percutor não deve sofrer interferências devidas a fricções e, em consequência, os instrumentos de medição são equipados com um mecanismo vibratório na tentativa de evitar alguma fricção residual, que pode ser relevante no caso de materiais carregados.

Nos materiais elastoméricos, assumindo que são materiais perfeitamente elásticos, é usual interpretar a dureza em termos do módulo de Young ( $E$ ),<sup>168,169</sup> baseada na seguinte expressão empírica,<sup>169</sup>

$$F = 1.9E\varepsilon^{0.65}p^{1.35} \quad \text{Eq. 4.6}$$

onde  $F$  é a força, em Newtons, exercida para a penetração do percutor,  $E$  o módulo de Young em MPa,  $\varepsilon$  é o raio da esfera em mm, e  $p$  a profundidade atingida também em mm.

O facto do equipamento utilizado neste estudo só permitir a leitura da resposta do material à penetração numa escala de GIDB ou Shore A, não permitiu a utilização da Eq. 4.6 para o cálculo do módulo de Young por este método, no entanto no Anexo B encontra-se um exercício utilizando uma metodologia, pouco rigorosa, mas que ilustra esta possibilidade.

Os resultados obtidos neste ensaio de aferição da dureza são aqui apresentados, porque a dureza é uma propriedade fundamental na caracterização dos materiais elastoméricos e até para o controlo de qualidade na produção industrial, sendo frequente a sua utilização para discriminar estes materiais em classes específicas, como por exemplo acontece nos elastómeros produzidos para a utilização como vedantes.

Os ensaios de medição da dureza, nos elastómeros de NR, foram efectuados de acordo com a norma ISO 48, em provetes quadrados de 4 mm de espessura e 40 mm de lado, tendo-se realizado três medições em locais distintos do provete. O instrumento utilizado foi um durómetro de marca *Adamel - Lhomargy* modelo DU 05 (ver Figura 4-6).

---

<sup>11</sup> International Organization for Standardization



Figura 4-6 – Durómetro utilizado na medição da dureza nos elastómeros.

Os resultados apresentados na Tabela 4.4 são a média aritmética das três medições.

Tabela 4.4 – Resultados do ensaio de Dureza.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
Dureza (GIDB)	18.0	35.2	43.7	46.0	54.0	55.7	60.7	66.0
Desvio Padrão	0.0	0.3	0.6	0.0	0.0	0.6	0.6	0.6

### 4.2.3 Ensaio de tracção uniaxial

O ensaio de tracção uniaxial em elastómeros é dos testes mais comuns a este tipo de materiais, constituindo uma referência para o controlo de qualidade da produção. Na indústria a caracterização destes materiais através dos parâmetros de tensão e deformação na rotura são praticamente obrigatórios.

O ensaio consiste em alongar um provete preso a amarras, as quais se encontram fixadas a braços mecânicos, sendo que apenas um deles é móvel. O ensaio termina quando o provete parte, e as grandezas medidas são a força que o material opõe à sua deformação em função do deslocamento do braço. No caso da existência de um extensómetro, é medida directamente a deformação do

proвете. Os resultados obtidos são apresentados em tensão, força por unidade de área da secção transversal do provete no estado de repouso, e em percentagem de deformação em relação ao comprimento inicial do provete. Os ensaios de tracção uniaxial encontram-se normalizados,<sup>172</sup> estando perfeitamente definidas a forma e dimensões do provete, e a velocidade de deformação.

Os ensaios de tracção uniaxial efectuados neste trabalho foram realizados de acordo com a norma ISO 37.<sup>172</sup> Os provetes utilizados tinham a forma de haltere (*dumb-bell*), tipo 1, e a velocidade de deformação foi de 200 mm/min.

Os provetes foram cortados de placas vulcanizadas de  $\pm 2$  mm de espessura, com uma prensa de marca *CEAST*, modelo 6051. As dimensões dos provetes foram medidas com uma craveira de marca *Mitutoyo*, 536. Os testes foram realizados numa máquina universal de ensaios de marca *Instrom*, modelo 1185, à temperatura ambiente. O *software* utilizado para operar a máquina de ensaios e obtenção dos dados foi o *Series IX Automated Materials Testing System 1.27*, fornecido pela *Instrom*. Para a passagem dos dados para formato *Windows* e tratamento dos mesmos no que diz respeito a unidades e outros cálculos elementares foi utilizado o programa *Microsoft Office Excel 2007*. O tratamento dos dados em gráficos e o ajuste dos dados aos modelos utilizados foi realizado com o *Origin Pro 8*.

Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de tracção uniaxial (entre parênteses o desvio padrão).

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
Tensão na rotura (MPa)	0.24 (0.04)	8.35 (0.65)	12.60 (0.26)	9.14 (0.50)	2.80 (0.11)	1.14 (0.12)	1.02 (0.10)	0.81 (0.19)
Deformação na rotura (%)	471 (48)	845 (6)	690 (6)	586 (9)	340 (20)	116 (15)	67 (9)	38 (6)
Módulo a 100% (MPa)	0.09 (0.01)	0.31 (0.01)	0.50 (0.01)	0.56 (0.02)	0.84 (0.05)	0.99 (0.06)	-	-
Módulo a 200% (MPa)	0.13 (0.01)	0.44 (0.01)	0.78 (0.02)	0.91 (0.04)	1.42 (0.09)	-	-	-
Módulo a 300% (MPa)	0.16 (0.02)	0.58 (0.01)	1.10 (0.01)	1.35 (0.06)	2.30 (0.18)	-	-	-

Tal como é determinado pela norma, foram testados 5 provetes para cada elastómero, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.5, a média aritmética dos resultados dos cinco ensaios efectuados. Os designados módulos a 100, 200 e 300% não são verdadeiros módulos, na realidade

trata-se de determinação da tensão para os valores correspondentes da deformação, mas esta designação é comum nesta área tecnológica e são parâmetros por vezes também utilizados no controlo de qualidade da indústria.<sup>168</sup>

A Figura 4-7 apresenta as curvas tensão vs deformação para as oito amostras. As curvas apresentadas são curvas médias resultantes dos cinco ensaios para cada amostra, calculadas pelo método de interpolação.

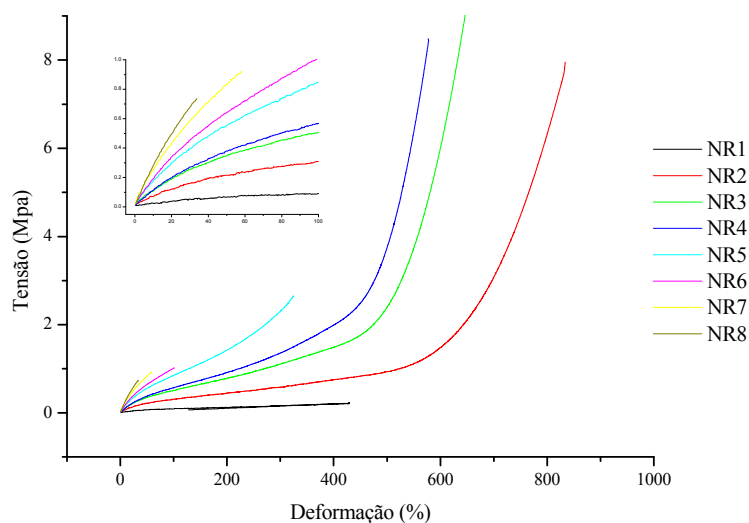


Figura 4-7 – Curvas de tracção vs deformação médias. Em destaque, o pormenor da zona das pequenas deformações das mesmas curvas, numa escala ampliada.

#### 4.2.4 Ensaios dinâmicos

Os ensaios dinâmicos medem a resposta do material a uma tensão aplicada periodicamente, de um modo sinusoidal ou não. Devido ao facto de a tensão e a deformação não se encontrarem em fase devido à natureza viscoelástica dos materiais poliméricos, podem ser determinados um módulo proporcional à componente elástica do material e um ângulo de fase (ou um módulo de amortecimento proporcional à componente viscosa do material), permitindo deste modo uma análise mais fina das características mecânicas dos materiais, sobretudo quando associados a gradientes de temperatura, de frequência ou de deformação. Devido a estas possibilidades de ensaio é comum designar esta técnica por DMA (Dynamic Mechanical Analysis) ou por espectrometria mecânica.



As grandezas acima referidas, que constituem o grosso dos resultados deste tipo de ensaio, são determinadas assumindo a tensão como um vector resultante da soma de dois vectores, um em fase com a deformação e outro em quadratura (ver Figura 4-8 e Eq. 4.7).<sup>168</sup>

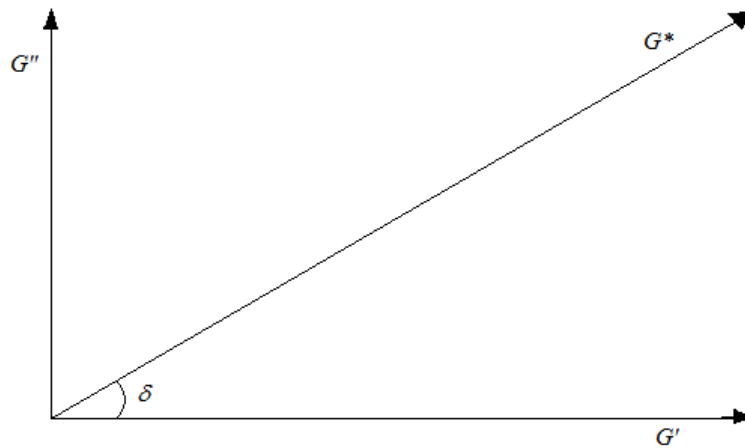


Figura 4-8 – Relação vectorial entre as grandezas medidas num ensaio de DMA.<sup>173</sup>

As grandezas medidas directamente são o módulo de perda e o módulo complexo, definido, no caso do ensaio em corte, por

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Eq. 4.7}$$

onde \$G^\*\$ é o módulo de corte complexo, \$G'\$ é o termo elástico designado por módulo de armazenamento e \$G''\$ é o termo viscoso responsável pelo amortecimento ou pela dissipação energética designado por módulo de perda. O ângulo, \$\delta\$, que mede a diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação, é definido pela tangente de perda ou factor de dissipação (Eq. 4.8).<sup>169</sup>

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq. 4.8}$$

A grandeza dos módulos é encontrada aplicando a Eq. 4.9.<sup>173</sup>

$$\begin{aligned} G' &= G \cos \delta \\ G'' &= G \sin \delta \\ |G^*| &= \sqrt{G'^2 + G''^2} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.9}$$

Apesar de também existir uma norma para a realização de ensaios dinâmicos,<sup>174</sup> o objectivo da realização destas medidas consistia em determinar um valor de referência que pudesse ser utilizado na determinação da densidade de reticulação dos materiais elastoméricos preparados, e que fosse uma medida mais fina e mais directamente ligada às propriedades intrínsecas do material.

Assim sendo, o ensaio foi realizado em corte, a forma dos provetes é ilustrada pela Figura 4-9, com as dimensões  $t=4,0$  mm,  $w=14,1$  mm e  $L=14,1$  mm, medidas com uma craveira de marca *Mitutoyo*, modelo 536, cortados com o auxílio de uma prensa de corte de marca *CEAST*, modelo 6051.

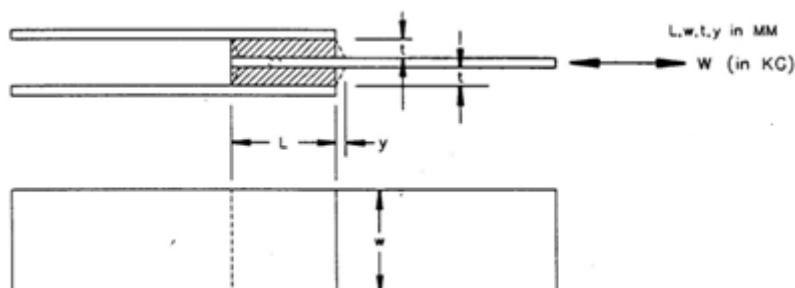


Figura 4-9 – Esquema dos provetes para o ensaio dinâmico em corte.<sup>173</sup>

Os provetes de material foram colados à estrutura com uma cola de cianoacrilato de secagem lenta. A frequência de ensaio foi estabelecida a 1 Hz, de modo a limitar a manifestação da componente viscosa.<sup>6</sup> A amplitude de deformação foi de 1% com o propósito de que o ensaio decorresse na zona viscoelástica linear dos elastômeros.<sup>51,52,175-177</sup> O ensaio consistia em cinco ciclos de deformação de 0 a 1%, à temperatura normal de laboratório, o equipamento de ensaio foi uma máquina *Instrumentors MER-110B*, operada a partir de um microcomputador através do *software MER501*.

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 são a média de cinco resultados para os módulos de corte e módulo de armazenamento de modo a justificar que, tal como seria de esperar,<sup>168</sup> nas condições de ensaio escolhidas o módulo de corte ser praticamente igual ao módulo de armazenamento.

Tabela 4.6 – Resultados dos ensaios dinâmicos (entre parênteses o desvio padrão).

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
G (MPa)	0.1868	0.404	0.498	0.651	0.67	0.726	0.921	1.320
	(0.0005)	(0.005)	(0.004)	(0.004)	(0.02)	(0.004)	(0.003)	(0.003)
G' (MPa)	0.1818	0.402	0.497	0.650	0.67	0.725	0.921	1.320
	(0.0005)	(0.005)	(0.004)	(0.004)	(0.02)	(0.004)	(0.003)	(0.003)

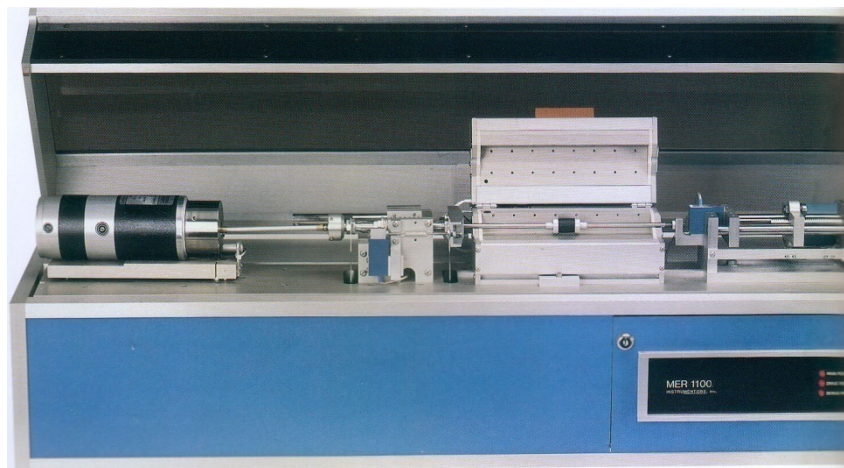


Figura 4-10 – Máquina de ensaios dinâmicos MER 1100B.<sup>173</sup>

## 4.3 *Análise por RMN*

### 4.3.1 <sup>1</sup>H RMN – Medição da relaxação transversal

A medição do decaimento da componente transversal da magnetização nuclear tem como maiores dificuldades evitar a contribuição da não homogeneidade do campo magnético estático e dos desvios químicos.<sup>4,42</sup> O resultado da dispersão de frequências de ressonância resultantes destes dois fenômenos é a perda de coerência de fase dos spins nucleares e a ocorrência de batimentos devido a sinais com diferentes frequências de ressonância, logo após o impulso de RF, acelerando deste modo a relaxação transversal. Contudo estes processos de difusão são reversíveis, podendo em condições apropriadas proceder-se à refocagem dos momentos dipolares magnéticos, obtendo-se os chamados ecos de spin ou ecos do sinal FID.<sup>42</sup>

Os ecos de spin de Hahn são um método muito bem estabelecido para estudar a estrutura e o comportamento da relaxação transversal da magnetização dos materiais poliméricos.<sup>4,51,52,62,178</sup> Este método consiste na seguinte sequência de impulsos  $[90^\circ_x - \tau - 180^\circ_x - \tau - \text{Ta(eco)} - d]_n$  (ver Figura 4-11), onde  $\tau$  é o tempo entre impulsos (que pode assumir n valores crescentes) e  $d$  o tempo necessário para a relaxação total da magnetização.

No referencial rotativo, após o impulso  $90^\circ_x$ , ou  $(\pi/2)_x$ , o vector magnetização total gira para o eixo  $y$  onde, logo após o final do impulso, se dá início à perda de coerência de fase por parte dos momentos dipolares magnéticos, verificando-se uma divergência entre aqueles que precessam mais rapidamente e os que precessam mais lentamente que o referencial rotativo, seja devido aos desvios químicos (ou interações escalares), seja em consequência de um campo externo não homogêneo.

Um impulso  $180^\circ_x$ , ou  $\pi_x$ , aplicado após um intervalo de tempo  $\tau$ , provoca uma rotação de  $180^\circ$  de todos os dipolos em torno do eixo dos  $x$ 's. O movimento relativo ao referencial rotativo continua a ter a mesma direcção, o que implica a convergência – eco de spin - dos dipolos magnéticos ao longo do eixo  $-y$  ao fim do tempo  $2\tau$ .

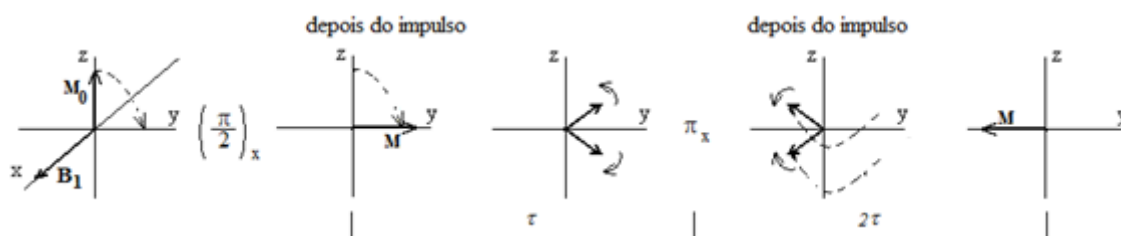


Figura 4-11 – Representação esquemática do comportamento da magnetização, no referencial rotativo, durante a aplicação da sequência de impulsos de ecos de Hahn.<sup>42</sup>

Este processo de refocagem provoca o reaparecimento da intensidade total do magnetismo transversal ao fim do tempo  $2\tau$ , com uma amplitude menor que o seu valor na origem devido à relaxação da magnetização que entretanto ocorreu. Para se observar o envelope do decaimento da componente transversal da magnetização, será necessário repetir aquela sequência de impulsos  $n$  vezes, com um  $\tau$  cada vez maior, até o eco desaparecer, sendo necessário de cada vez esperar um tempo  $d$ , correspondente ao tempo necessário para restaurar o equilíbrio de Boltzman, entre cada sequência, controlado pelas velocidades de relaxação longitudinal e transversal.

Contudo esta técnica, no caso de existir difusão molecular, como nos líquidos e nos materiais elastoméricos acima da  $T_g$ , pode ser incorrecta. Se ocorrer um processo de difusão molecular dentro do tempo  $2\tau$ , a refocagem é modulada pela trajetória dos núcleos no campo não homogêneo, e, em consequência, as suas frequências de ressonância vão ser aleatoriamente moduladas, acelerando a relaxação por intermédio de um mecanismo dispersivo e diminuindo deste modo a amplitude do eco.

Para ultrapassar o problema da difusão, utilizou-se neste trabalho uma sequência de impulsos derivada dos ecos de Hahn, designada por Carr-Purcell-Meiboom-Gill, CPMG, com a seguinte sequência de impulsos  $90^\circ_x - \tau - [180^\circ_y - \tau - \text{eco} - \tau - 180^\circ_y - \tau - \text{eco} - \tau - 180^\circ_y - \tau - \text{eco} - \tau - 180^\circ_y - \tau - \text{eco}]_n - d$ , onde a aplicação do impulso  $\pi$  desfasado  $90^\circ$  do impulso  $\pi/2$  permite obter o eco sempre sobre o eixo  $+y$  (ver Figura 4-12 e Figura 4-13) e reconstruir o envelope do FID minimizando efeitos de heterogeneidade do campo estático ou de ambiente químico. Este método torna possível observar durante tempos relativamente longos a evolução do eco, em função do tempo  $t = n\tau$ . Por outro lado, a sequência de impulsos tem um efeito auto-correctivo. Caso o impulso  $\pi$  não esteja rigorosamente calibrado, garantindo que os ecos pares tenham sempre as amplitudes correctas,<sup>42</sup> permitindo



razões de periodicidade e de simetria dos ecos. Assim, após o primeiro impulso obteve-se um eco a cada  $28\ \mu\text{s} = 2\tau + t_{180} + 2D3$ , onde  $t_{180}$  é a duração do impulso  $\pi$ .

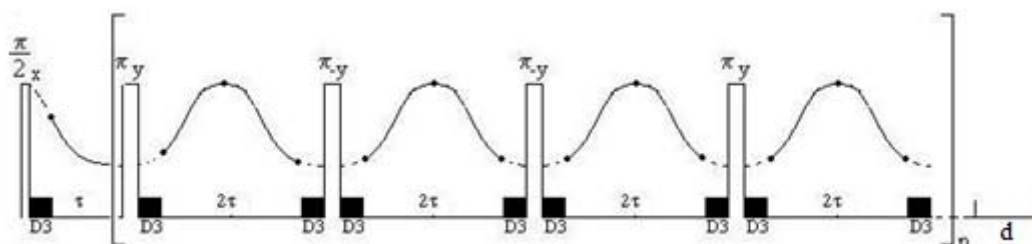


Figura 4-13 - Representação esquemática da aplicação da sequência de impulsos CPMG e o efeito esperado na refocagem da magnetização da amostra. D3 é um intervalo de tempo imposto para que o espectrómetro não registre dados alterados pelo ruído electrónico gerado pelos impulsos de RF.

A Figura 4-14, obtida após tratamento dos dados utilizando o programa *Nuts-NMR Utility Transorm Software (Build 6002)*, é um exemplo da sequência de ecos obtidos, neste caso para a amostra NR3, onde a amplitude máxima dos ecos,  $A(t)$ , define o envelope característico do decaimento da componente transversal da magnetização para o referido material. A curva de relaxação  $^1\text{H}$  RMN do material em função do tempo é obtida pelo apuramento da amplitude máxima de cada eco em função do tempo (ver Figura 4-15).

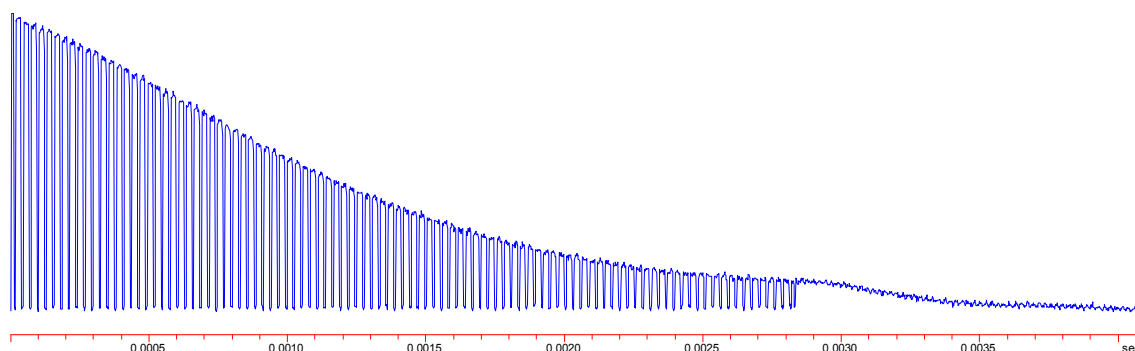


Figura 4-14 – Exemplo do FID obtido através do envelope de ecos para a amostra NR3.

O espectrómetro foi operado através de uma estação de trabalho Bruker Aspect 3000 com o sistema operativo DISMSL, a importação dos dados para formato ASCII foi feita através do programa *Asplink*, na passagem para o formato *Windows* e na determinação da amplitude máxima dos picos foi utilizado o *Microsoft Office Excel 2007*. O tratamento dos dados em gráficos e o ajuste dos dados aos modelos utilizados foi realizado com o *Origin Pro 8*.

A Figura 4-16 mostra a relaxação transversal da magnetização para todas as amostras. Os FID's foram obtidos do modo acima descrito, a única diferença consiste na velocidade de digitalização (*dwell time*) dos pontos que foi de  $1\ \mu\text{s}$  para as amostras NR1, NR2, NR3 e NR4, e de  $0.5\ \mu\text{s}$  para as restantes devido ao facto do decaimento ser mais rápido nestes casos.

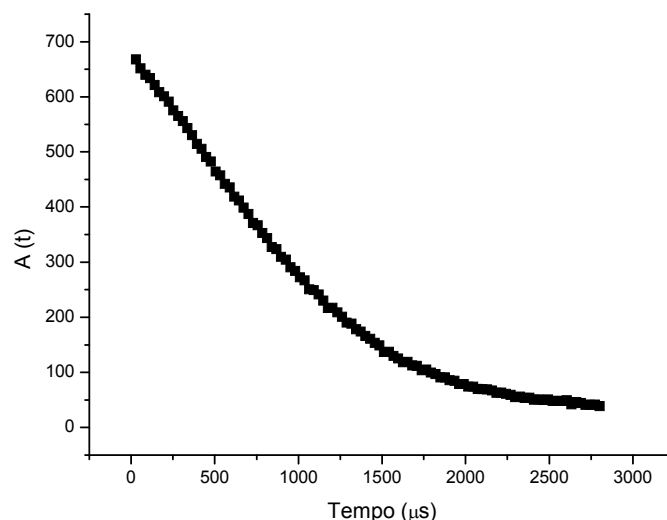


Figura 4-15 – Representação do decaimento da componente transversal da magnetização em função do tempo, para a amostra NR3.  $A(t)$  é a amplitude máxima de cada um dos ecos obtidos por CPMG apresentados na figura anterior.

Entre a Figura 4-15 e a Figura 4-16 observa-se que a amplitude dos ecos foi normalizada e que a escala de tempo foi modificada, não só em termos de unidades, microsegundos na primeira e milissegundos na segunda, mas também corrigida em  $8 \mu s$ . O procedimento utilizado foi o de se considerar o início dos tempos,  $t = 0$ , o instante em que foi adquirido o primeiro pico após o impulso  $90^\circ_x$ , antes portanto da obtenção do primeiro eco. O valor da amplitude a  $t = 0$  foi considerado como valor de  $M_0$ , tomando-se esse valor como a referência para a normalização da amplitude de todos os ecos e para todas as amostras, em consequência, após a normalização e em todos os casos  $M_0 = 1$ . Como amplitude máxima dos ecos e do primeiro pico, foi tomado o valor médio dos pontos que constituíam o patamar superior de cada um deles.

É possível observar desde logo que o decaimento vai sendo mais rápido à medida que a densidade de reticulação aumenta, e que a curva delineada pelos pontos experimentais para a amostra NR8 tem uma forma que aparentemente difere das restantes, com um decaimento apreciavelmente mais rápido.

De modo a obter uma evidência experimental de que os resultados obtidos eram fruto de um mesmo mecanismo de relaxação, procurou-se um factor de escala de tempo arbitrário que, após a sua aplicação, sobrepujasse todas as curvas. O resultado dessa operação é mostrado na Figura 4-17.

O factor de escala escolhido foi o tempo,  $T_e$ , em que a magnetização transversal do próton decaía até ao valor  $1/e$ , aproximadamente 0.37, que é um valor utilizado para determinar o tempo de relaxação de várias propriedades físicas que tenham uma evolução exponencial, em particular as próprios relaxações do magnetismo nuclear quando obedece às equações de Bloch.<sup>10,179-181</sup> Após

encontrar esse valor para cada uma das amostras (ver Tabela 4.7), representou-se a amplitude normalizada de cada uma das amostras em função da variável reduzida Tempo/ $T_e$ . Com exceção da amostra NR8, todas as curvas de magnetização se sobrepõem razoavelmente observando-se apenas um ligeiro desvio curvas das amostras NR1 e NR4 a partir de 1.7, numa zona do decaimento já com influência da presença de impurezas na amostra.<sup>29,57,79,80,83,151,152</sup> Este resultado indicia que o mecanismo de relaxação do magnetismo nuclear transversal da amostra NR8 terá uma natureza distinta do das restantes amostras.

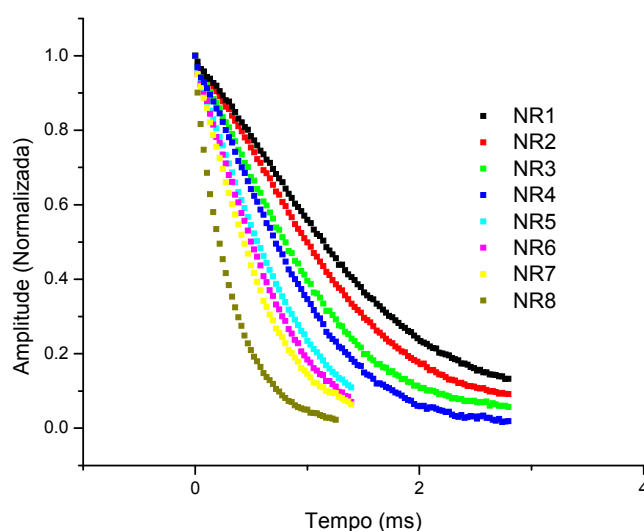


Figura 4-16 – Relaxação da componente transversal da magnetização de todas as amostras.

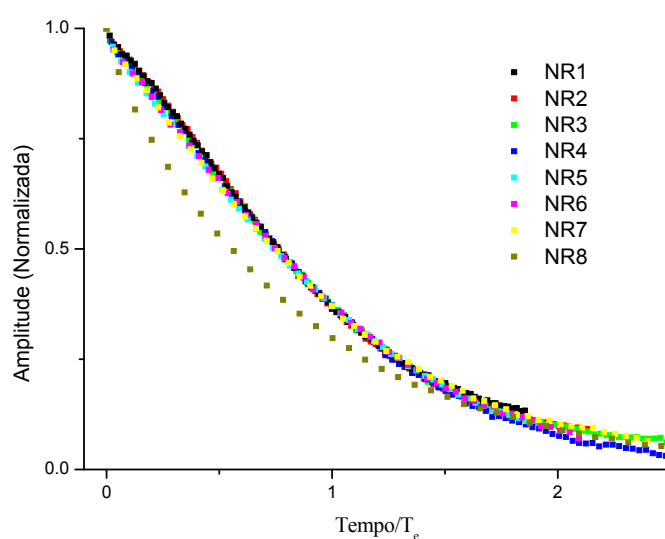


Figura 4-17 – Sobreposição das curvas de relaxação da magnetização transversal do próton, obtida pela multiplicação da escala das abcissas pelo tempo a que a magnetização decaía a um valor 1/e do valor inicial.



Tabela 4.7 – Tempo em que o decaimento da magnetização transversal atingiu o valor 1/e de  $M_0$ .

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
$T_e$ (ms)	1.51	1.31	1.06	0.95	0.75	0.66	0.58	0.38

### 4.3.2 $^2\text{H}$ RMN – Estudo em redes elastoméricas de NR deformadas

O objectivo deste estudo foi determinar a densidade de reticulação dos vulcanizados de NR por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de deutério, observando ao nível da microestrutura, o comportamento das sub-cadeias poliméricas quando sujeitas a um esforço de tracção uniaxial. A metodologia consistiu em introduzir, por difusão, moléculas deuteradas no interior das redes elastoméricas e observar o seu alinhamento, induzido pela deformação das sub-cadeias da rede por tracção uniaxial, relativamente ao campo magnético externo.

A utilização de sondas de deutério para o estudo da interacção das sub-cadeias poliméricas em redes deformadas foi descrita por Deloche e Samulski,<sup>77</sup> em experiências com elastómeros sujeitos a inchamento com solventes deuterados. Constatou-se, que à semelhança do que acontecia com os cristais líquidos, o desdobramento da banda do deutério resultante das interacções quadrupolares era resolvido quando se provocava o ordenamento orientacional das sub-cadeias da rede e, consequentemente das sondas moleculares, reflectido pela anisotropia dos seus movimentos, por acção da tracção uniaxial do material, a partir de uma determinada razão de deformação.

Sondas moleculares típicas são monómeros ou oligómeros da mesma composição química do polímero, ou qualquer outra molécula pequena, passível de entrar na rede elastomérica por difusão.<sup>50</sup> À medida que a molécula penetra na rede, ocasionalmente colide com os segmentos das sub-cadeias e, devido à anisotropia dos constrangimentos estereoquímicos, os seus movimentos são constrangidos às orientações possíveis. Deste modo, quando a rede é deformada, a sonda molecular tende a alinhar a sua orientação com a direcção da força, induzida pelo alinhamento das sub-cadeias e dos constrangimentos estereoquímicos (ver Figura 4-18). A relação entre a deformação da rede e a ordem do alinhamento da sonda depende da interacção média entre esta e as sub-cadeias,<sup>148</sup> no entanto pode-se considerar como boa, a aproximação de que o ordenamento orientacional das sub-cadeias da rede seja reflectido pelo ordenamento orientacional das sondas moleculares livres.<sup>34,159</sup>

Numa rede não deformada e com elevada agitação molecular, como é o caso dos elastómeros de NR, o espectro do deutério de uma sonda cujos núcleos de deutério sejam equivalentes, apresenta apenas uma banda relativamente larga devido à interacção quadrupolar, mas cujo dobleto não aparece resolvido devido ao parcial anulamento da interacção pelos movimentos Brownianos das moléculas livres. No entanto, se a rede for deformada

uniaxialmente, observa-se o desdobramento da banda numa estrutura em dobrão, que aparece resolvido em consequência do ordenamento orientacional uniaxial, induzido nas sondas moleculares pela deformação da rede.<sup>63-66,69,71-75,77,86,156,157,160</sup> O desdobramento quadrupolar,  $\Delta_v$ , é assim sensível à deformação macroscópica da rede<sup>77,78,161</sup> e, segundo a Eq. 3.16, a representação de  $\Delta_v$  em função de  $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$  será uma recta que passa pela origem, cujo declive permite determinar o factor  $1/n_e$ ,<sup>34,50,63</sup> e consequentemente estimar a densidade de reticulação do material, desde que o parâmetro de interacção,  $u$ , seja conhecido.

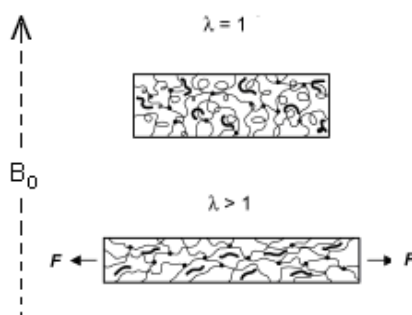


Figura 4-18 – Esquema do comportamento esperado de uma rede elastomérica inchada pelas sondas moleculares no estado de relaxado  $\lambda = 1$  e deformado por tração uniaxial  $\lambda > 1$ .<sup>157</sup>

Neste trabalho utilizou-se como sonda 1,2-diclorobenzeno- $d_4$  ( $C_6Cl_2D_4$ ) (ver Figura 4-19) com um ponto de ebulição de 178 °C da Aldrich e um eixo de simetria  $C_2$ , isto é, possui um eixo de rotação que permite rodar a molécula em 180° de forma a não ser distinguível o arranjo dos átomos na molécula após a rotação (ver Figura 4-20). A escolha deste composto deveu-se, para além de se tratar de um bom solvente para a NR, sobretudo ao seu alto ponto de ebulição, dado que a metodologia experimental seguida exigia a manutenção da amostra no espectrómetro durante um tempo considerável. No entanto esta molécula apresentava à partida um inconveniente, que consistia no facto de possuir dois pares de núcleos de deutério não equivalentes (ver Figura 4-19), mas as experiências realizadas com benzeno deuterado, temperatura de ebulição 80 °C, e 1,4-diclorobenzeno deuterado, temperatura de ebulição 173°C mas com uma temperatura de fusão de 53,1 °C, não resultaram em virtude da evaporação do primeiro ser demasiado rápida e o segundo cristalizar à temperatura normal de laboratório.

Assim, seria de esperar o aparecimento de dois dobrões no espectro, um para os deutérios (B), adjacentes aos átomos de cloro (ver Figura 4-19), e outro referente aos deutérios (A). Samulsky e colaboradores,<sup>182</sup> baseando-se nos desvios químicos por efeito da maior blindagem ao campo magnético dos deutérios (A), atribuíram aos deutérios (B) o dobrão exterior,  $\Delta_{v1}$ , da Figura 4-21, e aos deutérios (A) o dobrão interior,  $\Delta_{v2}$ , da mesma figura.

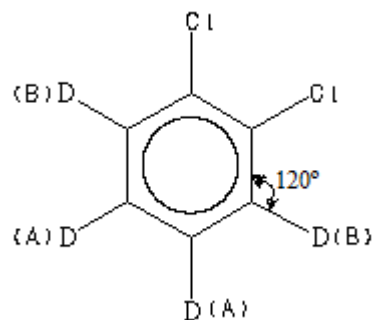


Figura 4-19 – Molécula do 1,2-diclorobenzeno-d<sub>4</sub>, com os seus dois pares de deutério não equivalentes, A e B, devido a diferentes proximidades dos átomos de cloro.

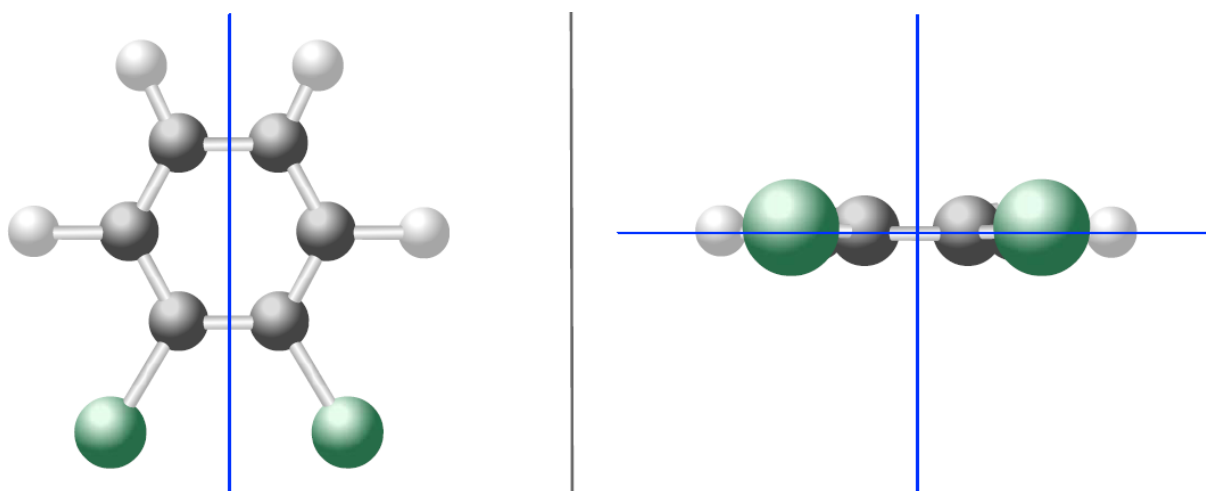


Figura 4-20 – Elementos de simetria do 1,2-diclorobezeno-d<sub>4</sub>. No esquema à esquerda encontra-se representado o eixo de simetria C<sub>2</sub> e no esquema da direita os dois planos de simetria.<sup>183</sup>

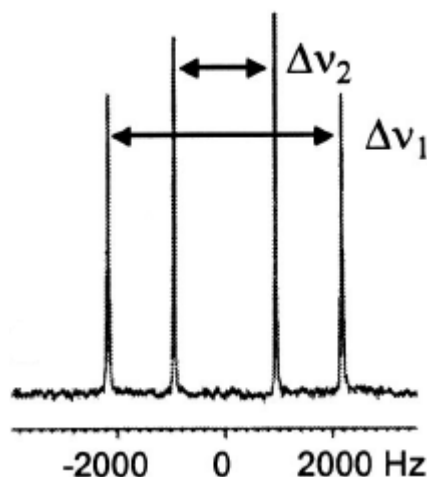


Figura 4-21 – Espectro de <sup>2</sup>H RMN do 1,2-diclorobenzeno-d<sub>4</sub>, numa fase nemática do DPDA-C6<sup>13</sup> a 80°C. Os dobletos Δ<sub>ν1</sub> e Δ<sub>ν2</sub> correspondem respectivamente aos deutérios nas posições 3 e 6, (B) na figura anterior, e aos deutérios nas posições 4 e 5, (A) na figura anterior.<sup>182</sup>

As medições de <sup>2</sup>H RMN foram efectuadas sempre na mesma zona do provete, à temperatura normal de laboratório, no mesmo espectrómetro acima referido, com uma frequência de ressonância de 46.073 MHz para o deutério, tendo sido utilizada uma sonda HP BB 300 SAT 10

<sup>13</sup> pentiloxo-substituted diphenyl diacetylene

mm com a cabeça da sonda modificada (ver Figura 4-22). Cada espectro foi obtido por transformada de Fourier de um FID acumulado, 40 acumulações, com o objectivo de melhorar a razão sinal/ruído,<sup>25,42,43,46,122</sup> adquirido após um impulso  $(\pi/2)_x$  de 4  $\mu$ s, com um tempo morto de 20  $\mu$ s e um período de espera<sup>14</sup> entre acumulações de 200 ms,<sup>42</sup> com detecção em quadratura. Para a aplicação das transformadas de Fourier e subsequente tratamento dos espectros, como o acerto de fase, a correcção da linha de base, a desconvolução dos espectros e a medição do desdobramento do quadrupolo foi utilizado o *Nuts-NMR Utility Transorm Software (Build 6002)*.



Figura 4-22 – Pormenores da cabeça da sonda modificada para receber o dispositivo de tracção. Em cima à esquerda, interface do corpo da sonda com os três encaixes para ligação da cabeça. Em cima à direita, vista posterior da cabeça da sonda onde é possível observar pormenores das ligações aos pernes de ligação e o condensador do circuito LC<sup>184</sup> construído, e os quatro pequenos furos (assinalados com círculos vermelhos) onde se irá fixar o dispositivo de tracção. Em baixo à esquerda vista anterior da cabeça da sonda com o solenóide a fechar o circuito e os sulcos interior, onde irá encaixar o dispositivo de tracção, e exterior, onde irá encaixar a protecção exterior de quartzo. Em baixo à direita, a cabeça da sonda montada no corpo com o solenóide soldado na altura conveniente de modo a coincidir com os orifícios do dispositivo de tracção.

Os provetes dos vulcanizados de NR foram cortados na prensa de corte acima referida (ver secção 4.2.3), com um cortante rectangular de modo a obter amostras de  $\approx 200$  mm de

<sup>14</sup> Tempo de espera – tempo de espera para que a magnetização regresse à sua posição de equilíbrio entre cada impulso.

comprimento com uma secção transversal de 2 mm x 2 mm. Em cada um dos provetes ensaiados foram feitas duas marcas, separadas de 10 mm, equidistantes do centro do provete que serviram como ponto de referência para centrar o provete na bobina RF da sonda de RMN, e delimitavam a zona que iria estar em contacto com o agente de inchamento que iria ser utilizado como sonda molecular e sobre a qual iriam incidir as observações. No centro de cada provete eram colocadas quatro gotas de 1,2-diclorobenzeno deuterado e deixava-se que ocorresse a difusão para o interior da rede elastomérica durante 30 min. O provete era então montado num dispositivo de tracção (ver Figura 4-23, Figura 4-24 e Figura 4-25) que por sua vez era aparafusado à cabeça da sonda modificada (ver Figura 4-22), montado na sonda de RMN e introduzido no espectrómetro. Antes da introdução da sonda era ligado um veio de motor ao topo do dispositivo de tracção, este veio que operava pelo interior do espectrómetro era ligado na outra extremidade a um motor eléctrico passo a passo, controlado pelo software do espectrómetro, e que foi utilizado como a força motriz para a tracção uniaxial dos provetes.



Figura 4-23 – Fotografia do dispositivo de tracção utilizado neste estudo, montado na cabeça da sonda feita em Teflon. No topo é visível o local onde era ligado o veio do motor. Na lateral, ao meio do dispositivo, é visível a peça que funcionava como braço de tracção, sendo visível parte da peça com a mesma função no lado oposto. O rasgo nesta peça tinha a função de prender um dos extremos do provete, funcionando como amarra.



Figura 4-24 – Dispositivo de tracção com um provete já montado.



Figura 4-25 – Pormenor da amarra de tracção, onde é visível o modo como o provete é fixado na amarra. A peça branca, construída em Teflon, funciona guia do provete no percurso entre orifício de saída para a amarra.

O dispositivo de tracção utilizado foi concebido e projectado para este estudo, as 23 peças que constituíam o dispositivo foram projectadas e desenhadas com o *Autocad* 2000, o projecto de cada uma delas encontra-se no Anexo A, tendo sido construídas nas oficinas do Instituto Tecnológico e Nuclear.

A estrutura deste dispositivo foi construída em PEEK, poliéter-éter-cetona, tendo sido ainda utilizados o Teflon, como lubrificante nas zonas do dispositivo sujeitas a fricção pelos movimentos rotacionais e nas peças designadas por guias do provete (ver Figura 4-25, Figura 4-26 e Figura 4-27), e o latão na zona de encaixe do veio do motor, nos parafusos e nos veios de fixação das amarras e das engrenagens cónicas (ver Figura 4-25, Figura 4-26, Figura 4-27 e Figura 4-28).



Figura 4-26 – Pormenor do topo do dispositivo de tracção onde é visível a zona de encaixe do veio do motor em latão e um anel de Teflon para garantir a estabilidade do eixo de rotação e diminuir o atrito com a superfície de PEEK. Os dois orifícios visíveis tinham como objectivo a dissipação de calor.

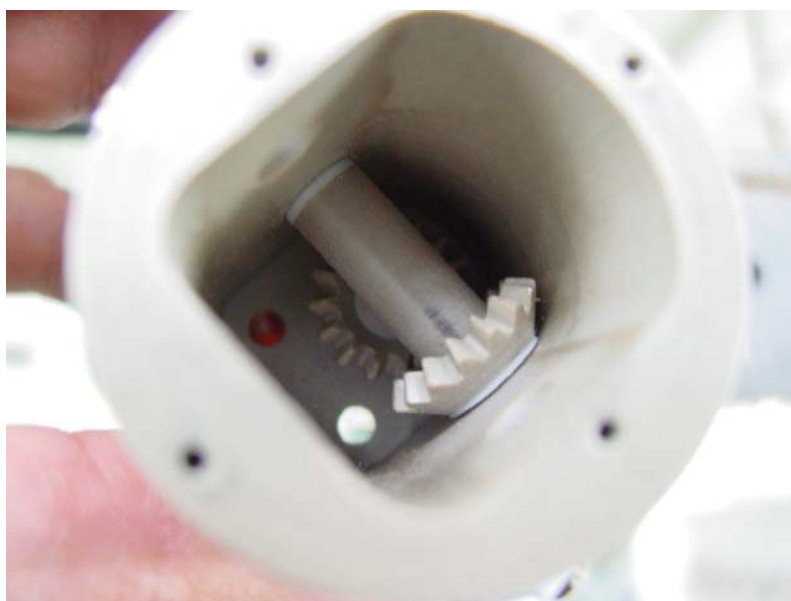


Figura 4-27 – Vista inferior do dispositivo de tracção onde é visível o eixo horizontal e as engrenagens cónicas que consistiam a transmissão do movimento do motor ao dispositivo. A rotação do eixo horizontal fazia girar as amarras que iam enrolando o provete, estirando desse modo o material.



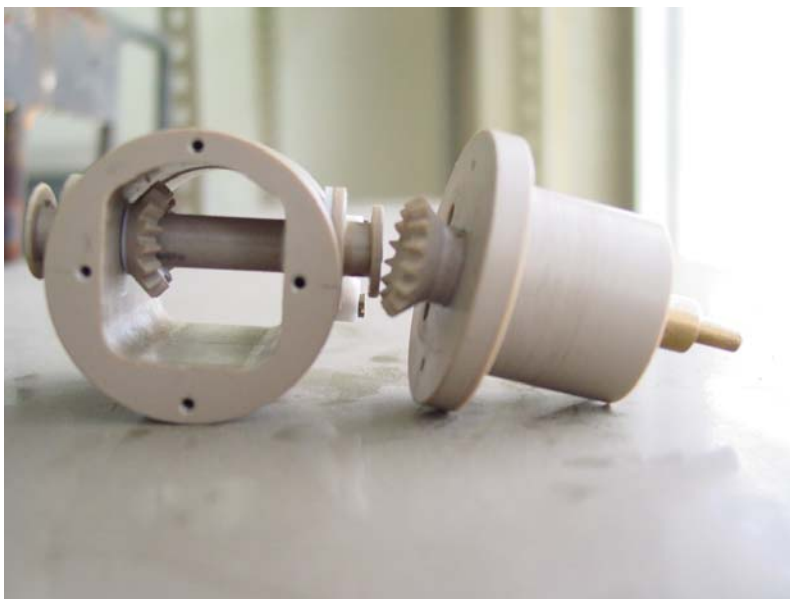


Figura 4-28 – Pormenor do interior do dispositivo, montagem das engrenagens que eram fixadas aos eixos por intermédio de veios de latão. As duas parte principais do dispositivo, o corpo da sonda que basicamente servia de suporte ao eixo horizontal e às amarras, e a bainha do eixo vertical, à esquerda.

O dispositivo foi concebido para traccionar o provete simetricamente, com as duas amarras a rodar e a enrolar o provete ao mesmo tempo, de modo a manter a zona inchada sempre centrado em relação ao indutor da cabeça da sonda, que actua como emissor e receptor das RF. Os guias de provete tinham a tripla função de guiar o provete do interior do dispositivo para as amarras, manter o alinhamento do provete dentro do indutor da sonda e proporcionar o deslizamento do material, durante a tracção, com o mínimo atrito nas paredes do dispositivo.

Como não era possível a utilização de um extensómetro, usou-se o perímetro do eixo das amarras como medida da deformação do material. A utilização do deslocamento da amarra como medida da deformação é um método previsto nas normas acima referidas para os ensaios de tracção uniaxial, embora este método contenha um erro inerente já que a deformação no cento do provete não é exactamente igual à verificada no provete considerado como um todo. Assim, por exemplo, para provetes das amostras não inchadas, a razão de deformação  $\lambda = L/L_0 = 1.7$  corresponderia a uma volta de  $360^\circ$  das duas amarras, sendo  $L_0$  dado pela distância entre as amarras, 72.1 mm, e  $L$  pelo perímetro dos eixos das duas amarras mais  $L_0$ ,  $50.2 + 72.1$  mm. Tendo em consideração que a partir dos  $720^\circ$  de rotação das amarras, o provete iria enrolar sobreposto ao material já enrolado, no cálculo da deformação teve-se em consideração o aumento correspondente à espessura dos provetes,  $\cong 2$  mm por cada rotação completa das marras, no cálculo do seu perímetro do eixo das amarras. A deformação máxima alcançada foi de  $1080^\circ$ ,  $\lambda = 4.1$ , por limitação da força do motor e o erro associado à estimativa da deformação foi de  $\cong 5\%$ .



O motor foi calibrado para uma velocidade de corte de 500 mm/min., que é a velocidade de ensaio normalizada<sup>172,185</sup> nos ensaios de tracção uniaxial de elastómeros, já que permite medir a resposta elástica da rede elastomérica minimizando os efeitos da relaxação viscosa e de entrelaçamentos temporários. A calibração foi realizada contando o número de impulsos ou passos, cada impulso correspondia a um passo do motor, necessários para rodar 90°, que se apurou serem 212. Para que a velocidade de ensaio fosse aproximadamente de 500 mm/min., e tendo em conta que a soma dos perímetros das duas amarras é de  $\cong 50.2$  mm, era necessário que os 212 passos fossem completados em aproximadamente 1500 ms, que implicaria  $\cong 7075$   $\mu$ s para cada passo. O número de passos necessários para rodar o motor de 45°, 180° e 360° foi medido directamente, tendo-se concluído que o número de passos para se obter aquelas rotações seria respectivamente, 106, 425 e 850 passos. Os passos necessários para obter todos os outros deslocamentos foram calculados a partir destes valores.

O programa de impulsos construído, ONEROT2 (ver Figura 4-29), era constituído por duas partes distintas, a primeira destinava-se ao controlo do motor e era basicamente constituída por um ciclo que deveria ser repetido C1 vezes, de acordo com o número de passos pretendidos para alcançar a deformação ou rotação pretendida, por exemplo para o motor rodar 90° estabelecia-se C1=212.

```

; ONEROT2.PC

VC1 = C1
- - VC1
IF VC1 = 0          THEN GOTO WAIT ; NO PULSES
; ROTATION
LOOP C1 TIMES
D8
D7                  [XT +X]
END LOOP

; DELAY              ; THE VD VALUE IS MULTIPLIED BY 1000
WAIT,
LOOP 1000 TIMES
VD                  ; WAIT 1000*"TAU" SECONDS
END LOOP

; NOW THE RF PULSING
START, D1           [F1  $\zeta$  PLS1 RGATE]
D3                  [STA RGATE]
D0                  [++ PLS1]          ; SET TO A SHORT VALUE !!
GOTO START

BEGIN LISTS
PLS1, +X-X-X+X; +Y-Y-Y+Y
RLS, +X-X-X+X; +Y-Y-Y+Y
END LISTS

```

Figura 4-29 – Programa DISMSL utilizado para o estudo por <sup>2</sup>HRMN dos elastómeros deformados

O ciclo continha apenas duas funções, caracterizadas por dois tempos distintos, D7 e D8, em que D7 era o impulso que dava origem ao avanço de um passo do motor e D8 um tempo de repouso (ver Figura 4-30). Como para a velocidade de ensaio pretendida, 500 mm/min., cada passo teria de ter a duração de 7075  $\mu$ s, assim atribuiu-se D7 = 1075  $\mu$ s e D8 = 6000  $\mu$ s.

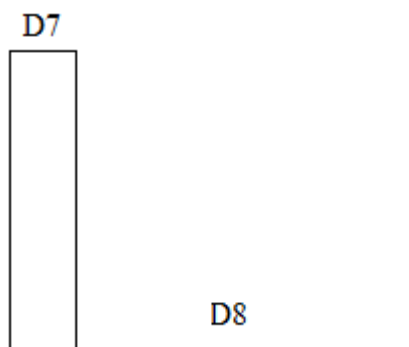


Figura 4-30 – Representação esquemática do sistema de impulsos para controlo do motor passo a passo.

Após a deformação do provete o programa impunha uma pausa de 1000 x VD, com o objectivo de estabilizar a electrónica. Nesta experiência estabeleceu-se VD = 1000  $\mu$ s, de modo a alcançar 1 s de pausa antes de se iniciar a segunda fase do programa, a de aquisição do espectro, onde D1 é o tempo do impulso, D3 é o tempo morto e D0 o período de espera, cujos valores já foram discriminados acima.

Com este planeamento experimental, o efeito da deformação dos provetes na orientação das moléculas de 1,2-diclorobenzeno, foram observadas quase imediatamente,  $\approx$  1 s após o estímulo mecânico, sem que o equilíbrio mecânico tenha sido alcançado, tentando simular o que acontece num ensaio de tracção uniaxial tradicional, de modo a ser possível observar a componente elástica da rede elastomérica, minimizando o efeito viscoso.

Para este estudo foram usadas os elastómeros NR2 a NR7. As amostras NR1 e NR8 foram excluídas logo à partida devido à baixa densidade de reticulação da primeira, responsável por um comportamento pouco elástico e pelos efeitos observados no material a quando as experiências de inchamento, e a amostra NR8 por fracturar precocemente nos ensaios de tracção uniaxial convencionais. Foram experimentados provetes retirados das amostras NR6 e NR7, mas a rotura dos provetes a baixa deformação, ainda antes do aparecimento dos dobletos, inutilizou a experiência. Foram adquiridos espectros das amostras com deformações correspondentes a cada 90° de rotação, os resultados do afastamento dos picos do dobleto em função da razão de deformação são apresentados na Tabela 4.8, para as amostras NR2, NR3, NR4 e NR5, os valores de  $\Delta_v$  apresentados dizem apenas respeito ao dobleto interior da Figura 4-21 correspondentes aos núcleos

de deutério nas posições 4 e 5 da molécula do 1,2-diclorobenzeno-d<sub>6</sub>, já que o dobleto exterior só aparecia resolvido perto do limite da deformação. A Figura 4-31 apresenta os espectros obtidos para a amostra NR4.

Tabela 4.8 – Resultados do desdobramento quadrupolar do deutério em elastômeros deformados.

Rotação das amarras	$\lambda$	NR2	NR3	NR4	NR5
		$\Delta_{v2}$ (Hz)	$\Delta_{v2}$ (Hz)	$\Delta_{v2}$ (Hz)	$\Delta_{v2}$ (Hz)
0°	1.0	-	-	-	-
90°	1.2	-	-	-	-
180°	1.3	-	-	-	118
270°	1.5	45	63	160	197
360°	1.7	55	86	221	277
450°	1.9	66	129	280	377
540°	2.2	98	189	369	512
630°	2.5	133	249	-	-
720°	2.7	184	339	-	-
810°	3.1	287	460	-	-
900°	3.4	391	599	-	-
990°	3.8	570	815	-	-
1080°	4.1	779	-	-	-

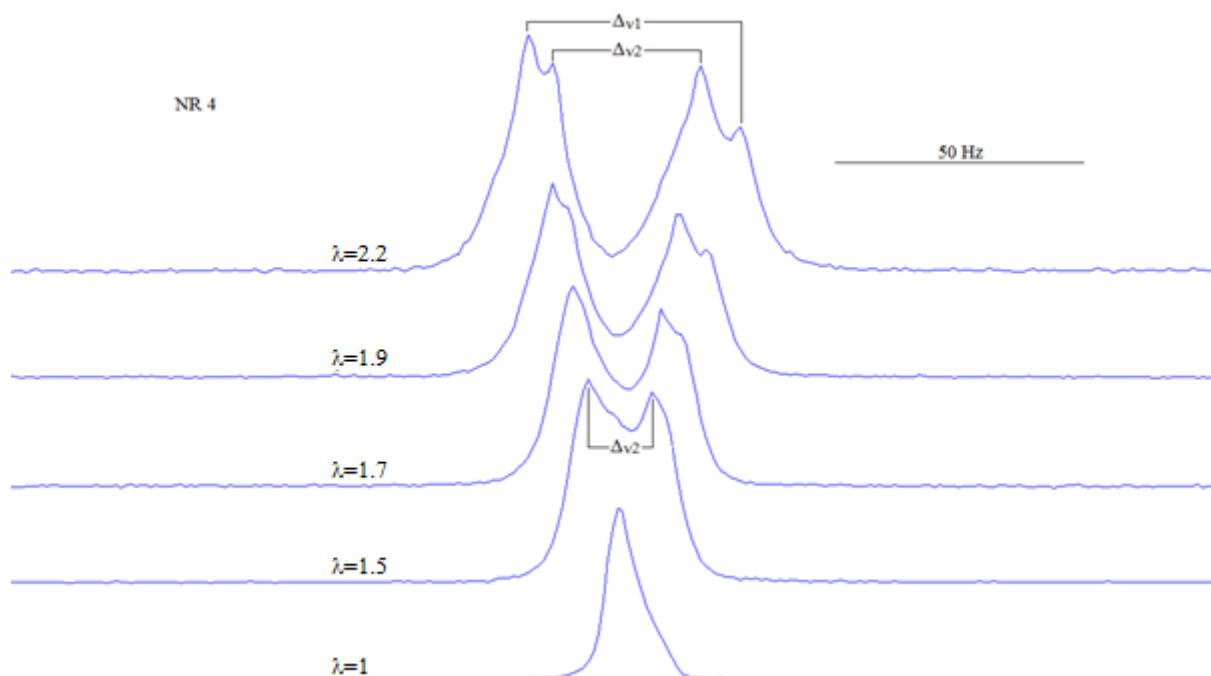


Figura 4-31 – Espectros ampliados de <sup>2</sup>H RMN, obtidos para a amostra NR4. Exemplo de atribuição dos picos dos dobletos.



## 5 Resultados e discussão

---

### 5.1 Ensaios de tracção uniaxial

A densidade de reticulação das amostras, determinada através dos ensaios de tracção uniaxial, foi calculada utilizando quatro metodologias diferentes, através do cálculo do módulo de Young,  $E$ , utilizando os modelos da rede conforme, da rede fantasma e o modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n. Os ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais foram realizados no programa *Origin Pro 8*, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt para a estimativa dos parâmetros.

#### 5.1.1 Módulo de Young

A determinação do módulo de Young em ensaios de tracção uniaxial é realizada através do cálculo do declive de uma recta, traçada pelo método dos mínimos quadrados, na zona linear inicial das curvas de tracção-deformação. Espera-se que nessa zona o material exiba um comportamento elástico linear onde a deformação será directamente proporcional à tensão aplicada.<sup>6,10,15,100,168,169</sup> Esta operação pode ser realizada com os dados em bruto, pelo *software* que opera o equipamento de

ensaio, como uma operação predefinida a ser realizada após o final de ensaio, ou posteriormente após importação dos dados para uma folha de cálculo.

O recurso à folha de cálculo tem duas grandes vantagens. A primeira consiste no facto de ser muito mais fácil e preciso a imposição dos limites ao conjunto de pontos que irão definir o traçado da melhor recta. A segunda é a de permitir a exclusão de pontos sem significado físico nesse cálculo. Estes pontos têm origem em erros aleatórios inerentes às limitações experimentais que este ensaio acarreta, que podem ser resumidas no deslizamento das pinças do extensómetro na superfície do provete, deslizamento do provete na zona de amarração<sup>15</sup> e, a posição do provete entre as amarras, dado tratarem-se de amostras muito flexíveis, é difícil garantir que todos os provetes se encontravam devida e convenientemente esticados sem aplicar qualquer tensão inicial. O resultado destes erros é o registo de pontos com tensões negativas e/ou pequenas sequências de dois ou três pontos com registos de deformações e/ou tensões sem qualquer sentido. Tendo em conta que eram registados aproximadamente 79 pontos por segundo, qualquer um dos pequenos erros no início do ensaio podem originar um número relevante de pontos sem significado e que podem influenciar os resultados. Com o decorrer do ensaio estes erros deixam de ter importância, já que as razões que lhes dão origem vão escasseando, sendo os mais frequentes os deslizamentos, dificilmente perceptíveis, das pinças do extensómetro, mas que geralmente são irrelevantes no conjunto total de pontos registados, ou mais raramente o deslizamento do provete nas amarras que se acontecer no final do ensaio podem levar ao seu anulamento.

#### 5.1.1.1 Cálculo do $E$

O módulo de Young, foi calculado apurando o declive do segmento de recta inicial das curvas de tensão-deformação entre os 0 e 2% de deformação ou  $1 \leq \lambda \leq 1.02$ , sendo a tensão a carga dividida pela área inicial do provete e a deformação, em percentagem, dada por  $\frac{L - L_0}{L_0} \times 100$ , onde  $L$  é o comprimento do provete no momento e  $L_0$  o comprimento inicial. A melhor recta foi traçada pelo ajustamento dos pontos experimentais, pelo método dos mínimos quadrados, depois de se eliminar os pontos onde se observavam os desvios acima relatados.

---

<sup>15</sup> O sistema de amarração é constituído por um dispositivo de fixação do provete activado por uma mola, cuja força de actuação aumenta em função da tensão exercida.

Os resultados obtidos para o módulo  $E$  são mostrados na Tabela 5.1, sendo os valores apresentados os valores médios obtidos para as cinco curvas de cada uma das amostras. As figuras Figura 5-1, Figura 5-2, Figura 5-3, e Figura 5-4, são exemplos das rectas obtidas para uma das curvas de cada amostra.

O cálculo da densidade de reticulação foi efectuado convertendo o módulo de Young em módulo de corte a partir da expressão  $E \cong 3G$ ,<sup>3,6,9,10,13,16</sup> e depois utilizando a Eq. 4.2 para obter a densidade de reticulação,  $N$ .

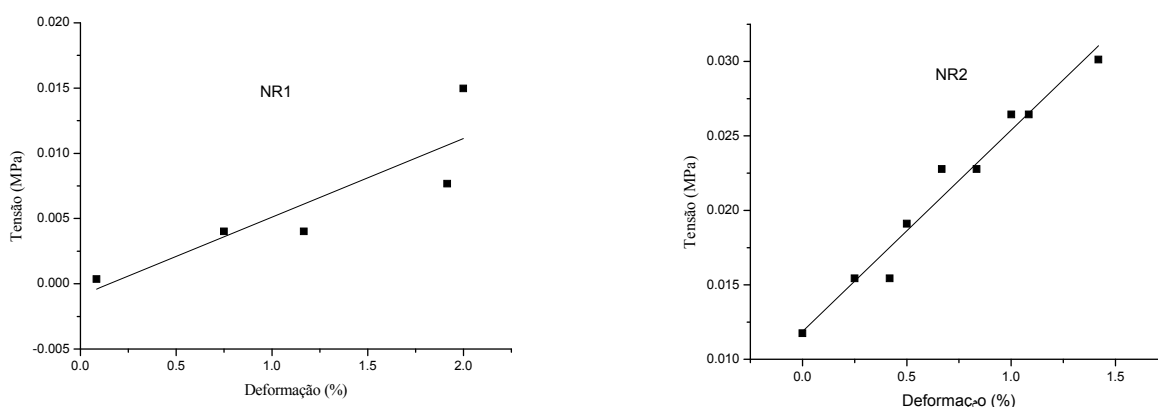


Figura 5-1 – Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação. Amostras NR1 e NR2.

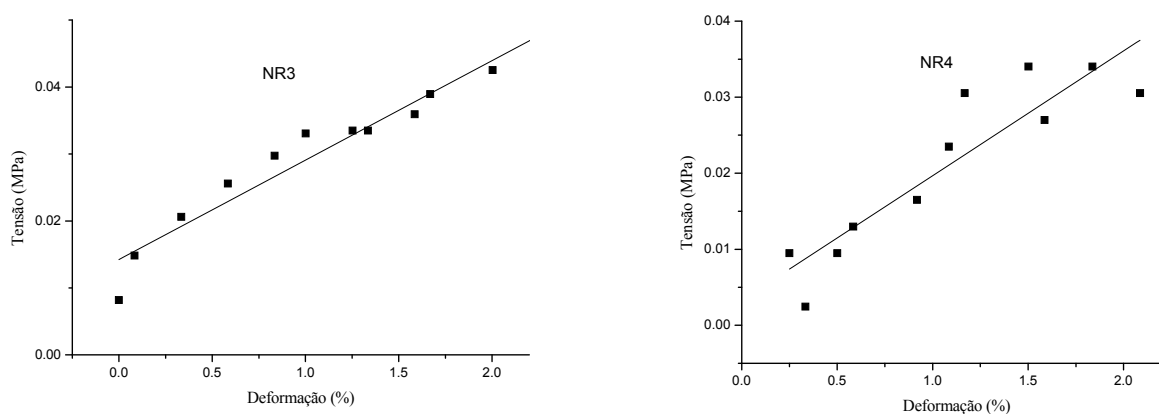


Figura 5-2 - Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação, à melhor recta. Amostras NR3 e NR4.

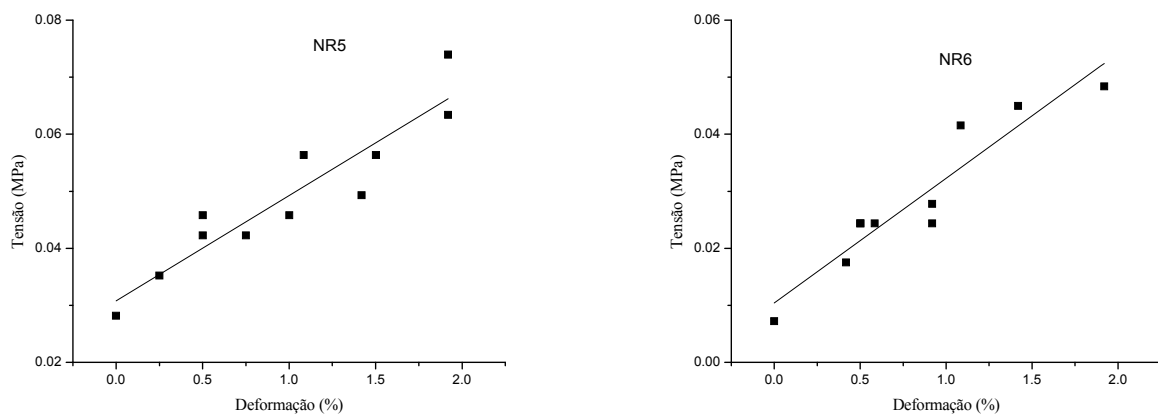


Figura 5-3 - Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação, à melhor recta. Amostras NR5 e NR6.

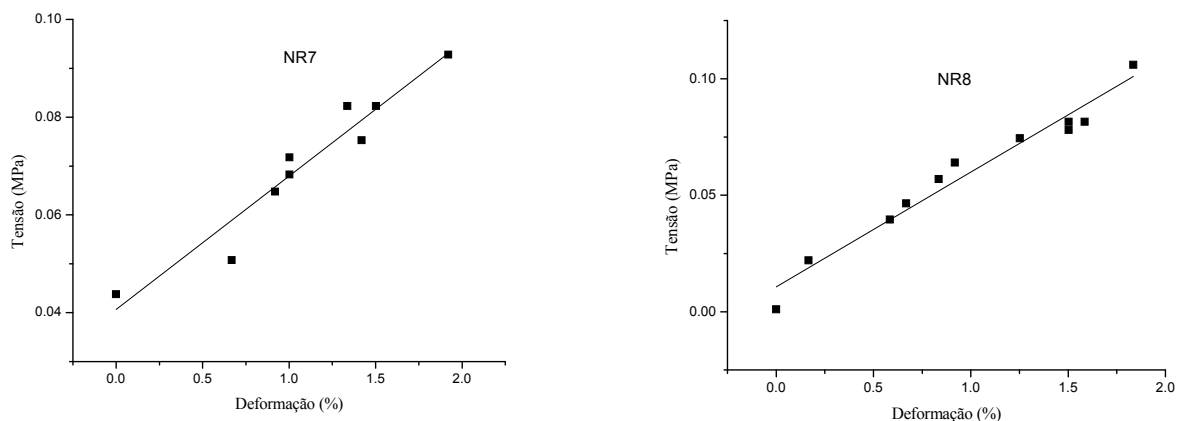


Figura 5-4 - Ajustamento da melhor recta aos pontos experimentais obtidos até 1.5 % deformação, à melhor recta. Amostras NR7 e NR8.

Tabela 5.1 – Resultados da estimativa densidade média de reticulação pela determinação do módulo de Young.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
$E$ (MPa)	0.5	1.1	1.3	1.6	2.2	2.4	2.9	3.9
Erro associado (MPa)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4	0.2	0.3	0.4
$N$ ( $10^{-4}$ mol $\text{cm}^{-3}$ )	0.7	1.5	1.8	2.2	3.0	3.3	4.0	5.4

### 5.1.2 Modelo da rede conforme

A aplicação do modelo da rede conforme aos pontos experimentais, tal como mais adiante se verá para o modelo da rede fantasma, apresenta como principal problema o estabelecimento do



limite de deformação para o qual o modelo poderá ser aplicado porque, como atrás foi referido, o modelo da rede conforme não consegue prever, totalmente, o comportamento ao longo das curvas de tensão-deformação dos elastómeros (ver secção 2.6.1). Esta incapacidade da teoria torna-se mais óbvia na zona das grandes deformações, onde o crescimento do módulo é mais acelerado devido ao facto de se estar perto dos limites de extensibilidade das sub-cadeias e ao auto-reforço característico da NR, por cristalização parcial das suas cadeias induzida pelo alinhamento provocado pela deformação uniaxial.

Acontece que as amostras mais reticuladas não atingem essa gama de deformação, e portanto não se observa esse crescimento acelerado do módulo antes da fractura. As amostras NR7 e NR8, não atingem os 100% do comprimento inicial, ou  $\lambda=2$ , e a amostra NR6 resiste apenas o suficiente para atingir aquele módulo fracturando logo após, ao atingir os 119% ou  $\lambda=2,2$  (ver Tabela 4.5 e Figura 4-7). A explicação para este comportamento deve-se, muito provavelmente, a que, com o aumento da densidade de reticulação aumenta o carácter aleatório da estrutura da rede tridimensional, resultante de uma dispersão mais acentuada da massa molar das sub-cadeias que a constituem. A manifestação deste fenómeno, nas curvas de tensão-deformação, pode ser interpretada como uma dispersão dos limites de extensibilidade das sub-cadeias em resposta à dispersão da massa molar das mesmas. Ao longo do ensaio as sub-cadeias vão-se quebrando sucessivamente até as sub-cadeias mais longas se distenderem completamente e o material entrar finalmente em rotura, não havendo deste modo um efeito de auto-reforço significativo.

No extremo oposto tem-se a amostra NR1, onde a fractura também acontece sem que seja observado a variação súbita do crescimento do módulo. Neste caso é a baixa densidade de reticulação que faz com que a componente viscosa do material seja predominante no seu comportamento, sendo responsável pelo módulo de elasticidade muito baixo, e um comportamento à tracção onde a fluência das cadeias não permite impor grande resistência à força aplicada, mas permite atingir grandes deformações. Neste caso a rotura do material tem uma componente maioritariamente plástica, ocorre mais pela fluência das cadeias do que pela resposta elástica limite das mesmas.

Assim, neste estudo optou-se por testar o modelo para três limites de deformação distintos nas amostras NR2, NR3, NR4 e NR5, e dois limites de deformação para as amostras NR1, NR6, NR7 e NR8. Para todas as amostras, aplicou-se o modelo até ao limite,  $\lambda < 1.3$ , onde é reconhecida a aplicabilidade do modelo,<sup>6,9,10</sup> também para todas as amostras aplicou-se o modelo até ao ponto onde a curva inflectia para a zona de crescimento rápido do módulo, o que para as amostras NR1, NR6, NR7 e NR8 significava ter em consideração toda a curva. Para NR2, NR3, NR4 e NR5

aplicou-se ainda o modelo para a totalidade das curvas destas amostras, de modo a evidenciar a falibilidade deste modelo na previsão do comportamento dos elastómeros para grandes deformações.

As figuras, Figura 5-5, Figura 5-6, Figura 5-7 e Figura 5-8, mostram o ajustamento deste modelo teórico aos pontos experimentais obtidos para a amostra menos reticulada, NR1, e para as três amostras mais reticuladas, NR6, NR7 e NR8.

A curva a vermelho é o resultado do ajustamento a todos os pontos da curva experimental até à deformação no momento da rotura, a verde o ajustamento do modelo só com os pontos registados até ser alcançada uma deformação  $\lambda \leq 1.3$ , tendo sido calculados, por extrapolação dos resultados iniciais, os restantes pontos da curva. Observa-se, que quando se faz o ajustamento com todos os pontos experimentais, que nestas amostras não ultrapassam a zona de deformações médias, a teoria é capaz de prever o comportamento dos materiais para as deformações médias, mas no caso das amostras NR1 e NR6 é notório que prevê um módulo inferior ao observado experimentalmente, o mesmo não acontece quando se limita o ajustamento dos pontos a  $\lambda \leq 1.3$ , neste caso a teoria prevê com bastante fidelidade a zona inicial das curvas, mas falha a previsão na zona das deformações médias. Este facto é bem visível para NR1 e NR6, e é menos evidente para NR7 e NR8 porque a rotura nestas amostras acontece praticamente na zona das pequenas deformações.

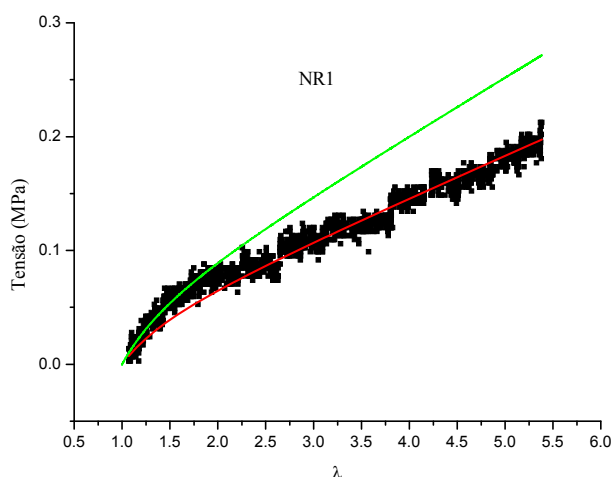


Figura 5-5 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR1. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde, até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial.

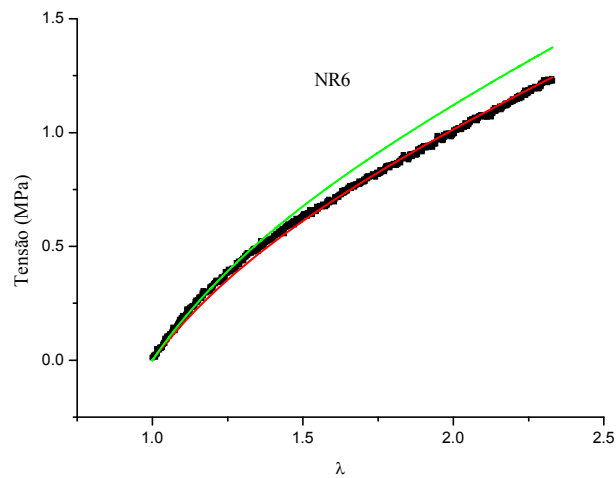


Figura 5-6 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR6. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde até à deformação na rotura foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial.

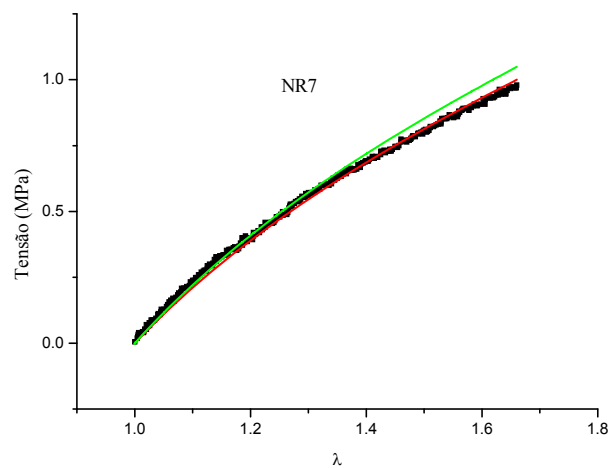


Figura 5-7 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR7. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde até à deformação na rotura foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial.

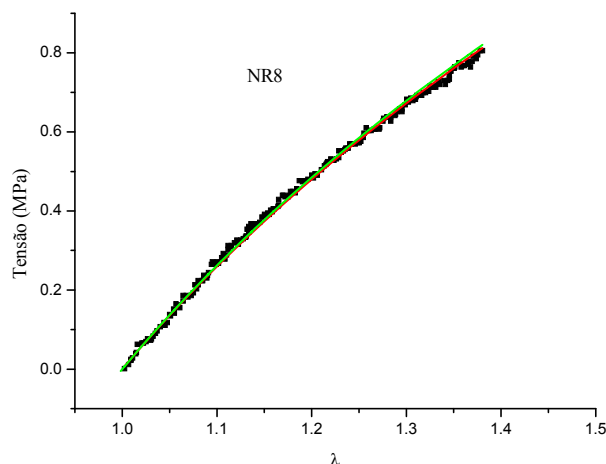


Figura 5-8 – Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR8. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento da curva verde até à deformação na rotura foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A sobreposição das curvas teóricas justifica-se pelo facto de a deformação na rotura ser a  $\lambda = 1.38$ , sendo assim, os pontos tidos em conta para o ajuste foram praticamente os mesmos.

As figuras, Figura 5-9, Figura 5-10, Figura 5-11 e Figura 5-12, mostram o ajustamento das curvas de tensão-deformação das amostras NR2, NR3, NR4 e NR5, respectivamente. A curva a verde tem exactamente o mesmo significado que a das figuras anteriores, a curva a vermelho é agora o resultado do ajustamento do modelo aos pontos experimentais até à zona de crescimento rápido do módulo que na borracha natural também está associada ao início da cristalização das cadeias,<sup>78</sup> e a curva azul é o resultado do ajustamento considerando também as grandes deformações. Em cada uma das figuras existe uma ampliação da zona inicial da curva entre  $1 < \lambda \leq 1.3$ , onde se pode observar o resultado do ajustamento para as pequenas deformações. Sendo evidente que para qualquer das amostras, o ajustamento, considerando as deformações médias, prevê sempre um módulo menor do que o observado no início das curvas, mas prevê razoavelmente o comportamento do material na zona das deformações médias. O ajustamento efectuado considerando apenas as pequenas deformações, tal como anteriormente prevê com bastante precisão o comportamento inicial, mas falha completamente fora dessa zona.

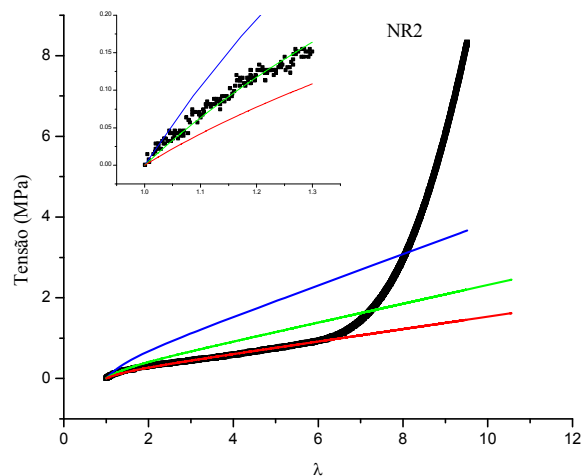


Figura 5-9 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR2. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelha até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura.

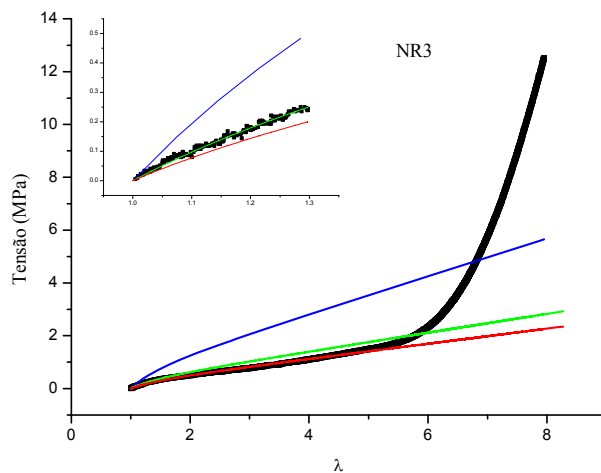


Figura 5-10 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR3. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelha até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura.

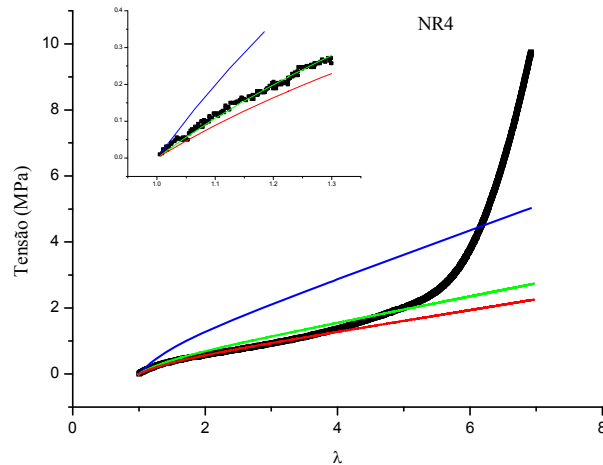


Figura 5-11 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR4. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelha até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura.

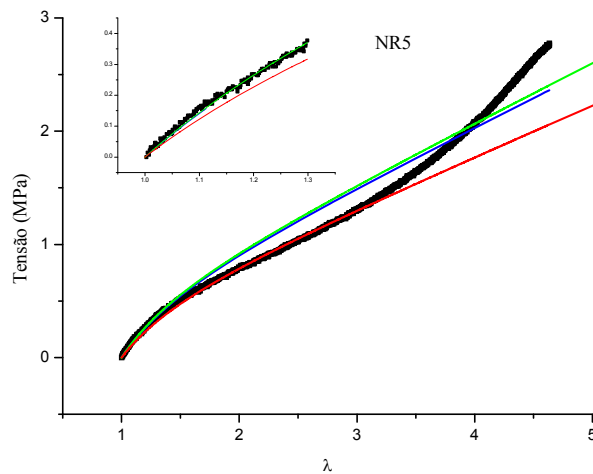


Figura 5-12 - Ajustamento do modelo da rede conforme a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR5. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . O prolongamento das curvas verde e vermelha até à deformação na rotura, foi obtido por extrapolação do ajustamento inicial. A azul o ajustamento considerando todos os pontos. A zona inicial do gráfico encontra-se amplificada no topo esquerdo da figura.

O parâmetro que se obtém directamente do ajustamento é o módulo de corte (ver Eq. 2.11 e Eq. 4.2),  $G$ . Para se obter a densidade média de reticulação,  $N_c$ , utilizou-se a Eq. 4.2. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.2. Nesta tabela  $G_c$  e  $G_{cl}$ , são respectivamente, o módulo obtido pelo ajustamento dos pontos entre  $1 < \lambda \leq 1.3$ , e o módulo obtido pelo ajustamento incluindo os pontos da zona de deformação média, que irão dar origem, respectivamente, às densidades médias de

reticulação  $N_c$  e  $N_{c1}$ . O subscrito  $c$  indica que os valores indicados foram obtidos pela aplicação do modelo da rede conforme. Os valores apresentados na tabela são os valores médios obtidos para as cinco curvas de cada uma das amostras.

Tabela 5.2 - Resultados da estimativa da densidade média de reticulação pelo modelo da rede conforme.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
$G_c$ (MPa)	0.078	0.240	0.376	0.408	0.589	0.665	0.857	0.981
Erro associado (MPa)	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.004	0.002
$N_c$ ( $10^{-4}$ mol cm $^{-3}$ )	0.32	0.98	1.54	1.67	2.41	2.72	3.50	4.01
$G_{c1}$ (MPa)	0.04152	0.1510	0.2850	0.3284	0.4869	0.5918	0.799	0.971
Erro associado (MPa)	0.00007	0.0002	0.0002	0.0004	0.0005	0.0005	0.002	0.002
$N_{c1}$ ( $10^{-4}$ mol cm $^{-3}$ )	0.17	0.62	1.17	1.34	1.99	2.42	3.27	3.97

### 5.1.3 Modelo da rede fantasma

A aplicação do modelo da rede fantasma tem os mesmos problemas de aplicabilidade que o modelo da rede conforme discutido anteriormente. A principal diferença entre eles é a estimativa do módulo de corte que, no caso de uma rede com funcionalidade quatro, o módulo estimado pelo modelo da rede fantasma será o dobro do estimado pelo modelo da rede conforme (ver Eq. 2.11 e Eq. 2.13). Sendo assim a metodologia seguida foi exactamente a mesma que a anterior, com os mesmos limites de aplicação, sendo os critérios para a construção dos gráficos também os mesmos. O comportamento dos elastómeros, em ensaios de tracção uniaxial, previsto por este modelo é também semelhante ao previsto pelo modelo da rede conforme, como pode ser verificado pelo ajustamento aos pontos experimentais mostrado na Figura 5-13 para a amostra menos reticulada, e nas figuras Figura 5-14, Figura 5-15 e Figura 5-16, para as amostras mais reticuladas.

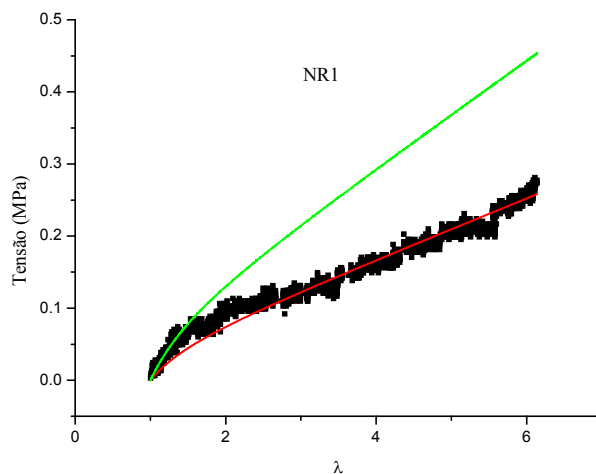


Figura 5-13 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR1. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ .

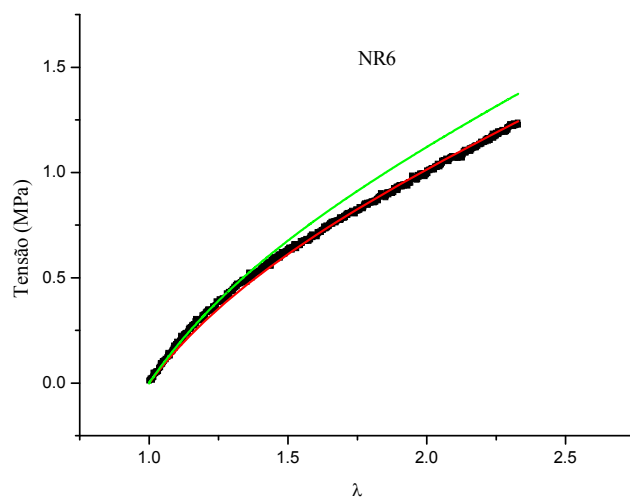


Figura 5-14 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR6. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ .



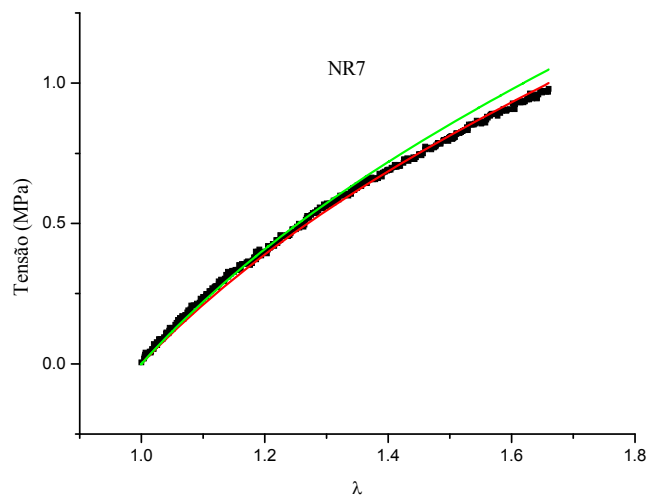


Figura 5-15 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR7. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ .

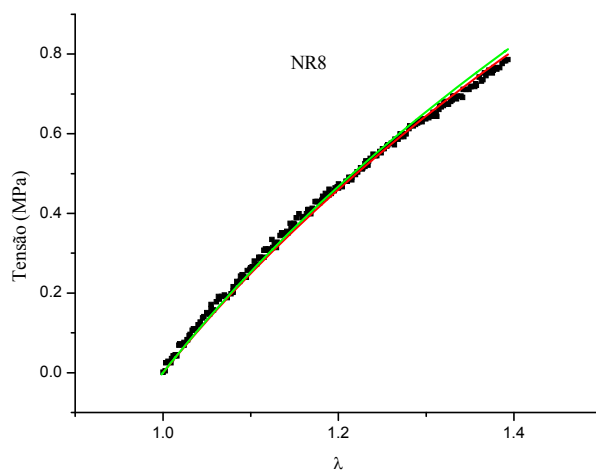


Figura 5-16 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR8, ao modelo da rede conforme. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando todos os pontos da curva, a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ .

Para as amostras com densidades de reticulação intermédias também se obtém ajustamentos idênticos aos obtidos com o modelo anterior, como é demonstrado nas figuras Figura 5-17, Figura 5-18, Figura 5-19 e Figura 5-20.

Na Tabela 5.3 estão resumidos os resultados obtidos pela aplicação deste modelo. A notação utilizada nesta tabela segue a utilizada na anterior, tendo-se substituído o subscrito  $c$  pelo subscrito  $f$  como indicativo que os valores indicados foram resultado da aplicação do modelo da rede fantasma,

continuando o subscrito 1 a indicar que o parâmetro foi estimado pelo ajustamento que incluía os pontos experimentais da zona de deformação média. Os valores apresentados na tabela são os valores médios obtidos para as cinco curvas de cada uma das amostras.

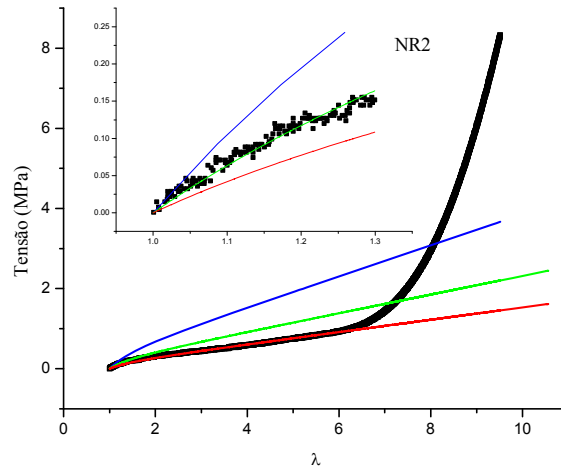


Figura 5-17 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR2. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.

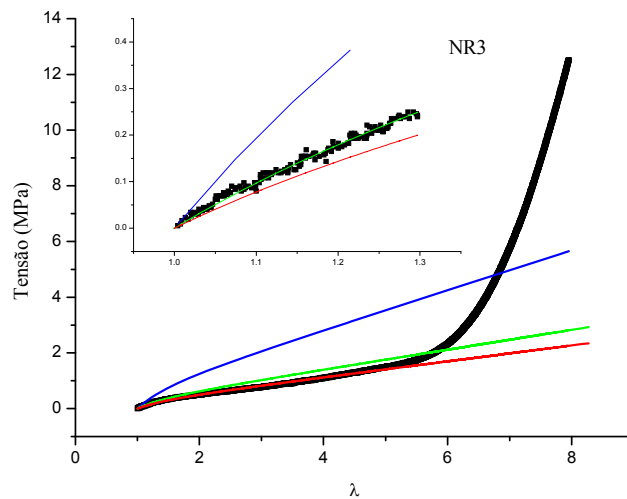


Figura 5-18 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR3. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 5$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.

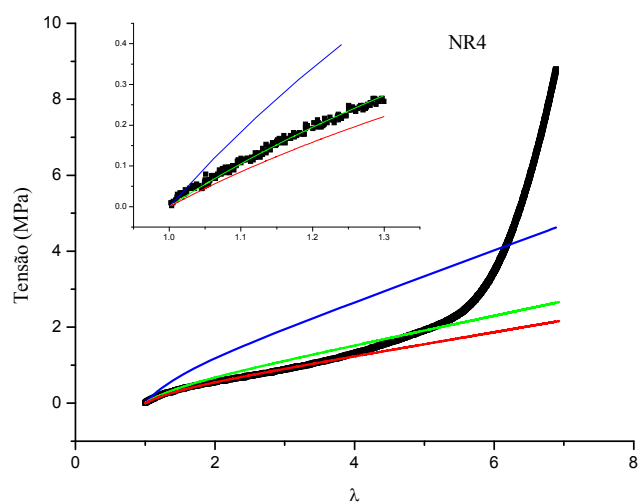


Figura 5-19 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR4. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.

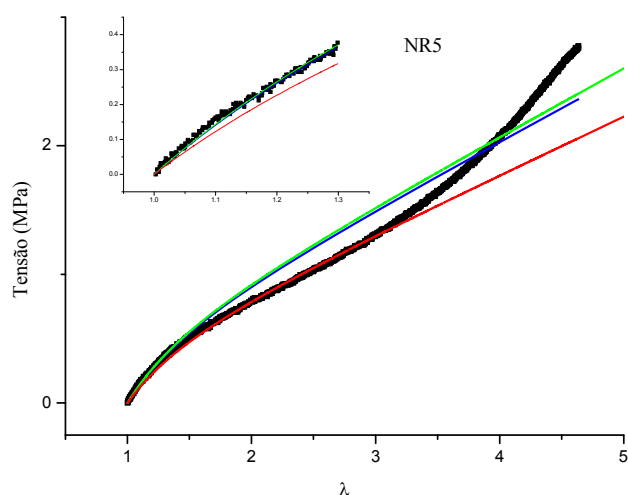


Figura 5-20 - Ajustamento do modelo da rede fantasma a uma das curvas de tensão-deformação obtidas para a amostra NR5. A preto estão os pontos experimentais, a vermelho o ajustamento considerando os pontos com  $\lambda \leq 3$ , a verde o ajustamento considerando apenas os pontos com  $\lambda \leq 1.3$ . A azul o ajustamento considerando todos os pontos.

Tabela 5.3 - Resultados estimativa da densidade média de reticulação pelo modelo da rede fantasma.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
$G_f$ (MPa)	0.170	0.481	0.753	0.816	1.177	1.330	1.714	1.962
Erro associado (MPa)	0.003	0.004	0.005	0.004	0.006	0.005	0.007	0.005
$N_f$ ( $10^{-4}$ mol $\text{cm}^{-3}$ )	0.69	1.97	3.08	3.33	4.81	5.44	7.01	8.02
$G_{f1}$ (MPa)	0.0830	0.3019	0.5700	0.6568	0.974	1.184	1.598	1.942
Erro associado (MPa)	0.0001	0.0004	0.0005	0.0009	0.001	0.002	0.003	0.004
$N_{f1}$ ( $10^{-4}$ mol $\text{cm}^{-3}$ )	0.34	1.23	2.33	2.69	3.98	4.84	6.53	7.94

### 5.1.4 Modelo de Kuhn e Grün

Tal como foi referido na secção 2.6.2, este modelo tem em conta a extensibilidade limite das cadeias assim como a sua rotura, prevendo o crescimento rápido do módulo na zona das grandes deformações e, por isso, susceptível de ser aplicado na totalidade das curvas de tensão-deformação, não apresentando os problemas dos dois modelos anteriores no que diz respeito aos limites de aplicação. Contudo, a utilização deste modelo é mais complexa, devido ao desenvolvimento em série da função inversa de Langevin (ver Eq. 5.1), e, ao facto de existirem dois parâmetros ajustáveis, o módulo de corte,  $G$ , e o número médio de segmentos estatísticos de Kuhn que compõem as sub-cadeias da rede elastoméricas,  $N_L$ . Apesar da aproximação de Padé (ver expressões, Eq. 2.17 e Eq. 2.18) contribuir para ultrapassar a primeira dificuldade, não se encontrou nenhuma referência onde esta aproximação fosse validada por comparação com os resultados obtidos com outra aproximação mais comum que consiste na aplicação da função inversa de Langevin truncada.<sup>9,10,117</sup>

$$\mathcal{L}^{-1}(t) = 3t + \frac{9t^3}{175} + \frac{1539t^7}{875} + \frac{126117t^9}{67375} + \frac{43733439t^{11}}{21896875} + \frac{231321177t^{13}}{109484375} + \dots \quad \text{Eq. 5.1}$$

Os resultados que se apresentam de seguida, mostram os ajustamentos conseguidos com as duas aproximações. No que diz respeito à aproximação por truncagem da função inversa de Langevin, foram experimentadas truncagens até ao oitavo termo, para cada uma das amostras, sendo apresentados apenas os melhores resultados, não se tendo verificado para qualquer delas, ajustamentos significativamente melhores a partir do sexto termo. Os valores apresentados na Tabela 5.4 são os valores médios obtidos para as cinco curvas de cada uma das amostras, as figuras apresentadas são exemplos dos resultados obtidos para apenas uma das curvas para cada amostra.

Para a amostra menos reticulada, NR1, o melhor ajustamento com a Eq. 2.16, foi conseguido com a série da função inversa de Langevin truncada no segundo termo, que de acordo com a Eq. 5.1, tomou a forma da expressão seguinte.

$$y = G \frac{\sqrt{n_e}}{3} \left[ 3 \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} + \frac{9}{5} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^3 \right] - \lambda^{-3/2} \left( 3 \frac{1}{\sqrt{n_e} \cdot \lambda} + \frac{9}{5} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e} \cdot \lambda} \right)^3 \right) \quad \text{Eq. 5.2}$$

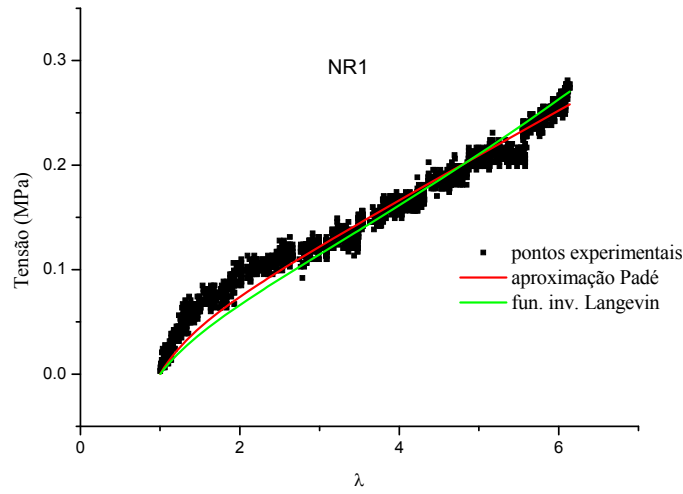


Figura 5-21 – Ajustamento do modelo de Kuhn e Gr  n aos pontos experimentais de uma das curvas de tens  o-deforma  o da amostra NR1. A curva a vermelho    o ajustamento conseguido com a aproxima  o de Pad  . A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.2.

Para as amostras NR4 e NR5, e ainda, para as amostras mais reticuladas, NR6, NR7 e NR8, o melhor ajustamento com a Eq. 2.16, foi alcan  ado truncando o desenvolvimento da s  rie da fun  o inversa de Langevin no sexto termo, que de acordo com a Eq. 5.1, tomou a forma da equa  o seguinte.

$$\begin{aligned}
 y &= G \frac{\sqrt{n_e}}{3} \left[ 3 \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} + \frac{9}{5} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^5 + A \lambda^{-3/2} \left( 3 \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} + \frac{9}{5} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^5 + B \right) \right] \\
 A &= \frac{1539}{875} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^7 + \frac{126117}{67375} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^9 + \frac{43733439}{21896875} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^{11} + \frac{231321177}{109484375} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^{13} \\
 B &= + \frac{1539}{875} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^7 + \frac{126117}{67375} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^9 + \frac{43733439}{21896875} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^{11} + \frac{231321177}{109484375} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^{13}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5.3}$$

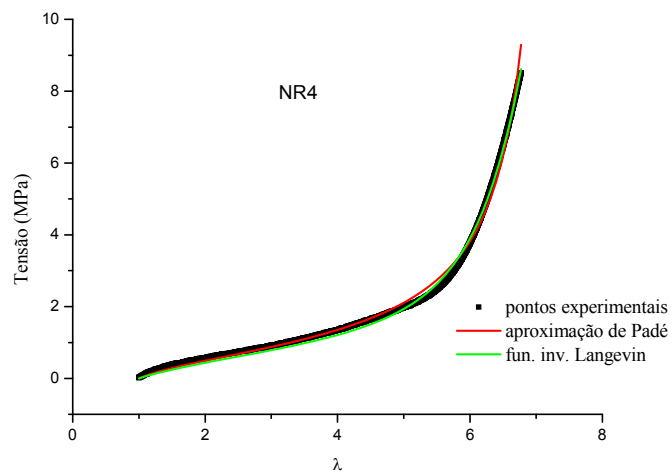


Figura 5-22 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Gr  n aos pontos experimentais de uma das curvas de tens  o-deforma  o da amostra NR4. A curva a vermelho    o ajustamento conseguido com a aproxima  o de Pad  . A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.

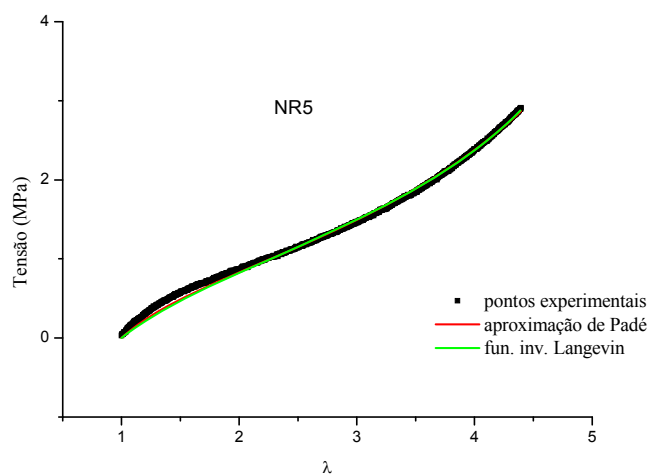


Figura 5-23 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Gr  n aos pontos experimentais de uma das curvas de tens  o-deforma  o da amostra NR5. A curva a vermelho    o ajustamento conseguido com a aproxima  o de Pad  . A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.

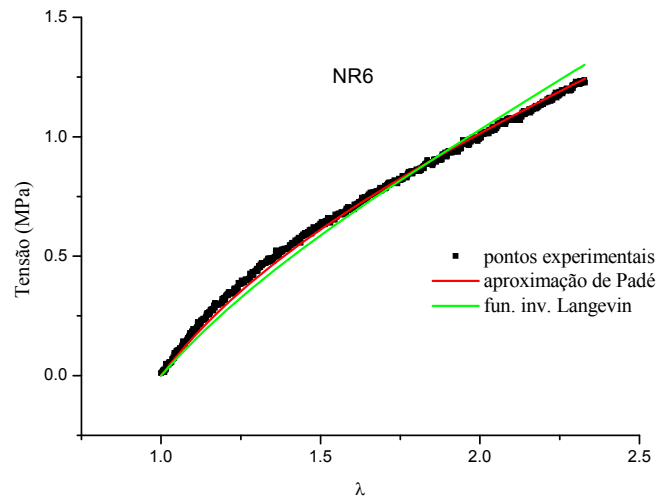


Figura 5-24 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR6. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.

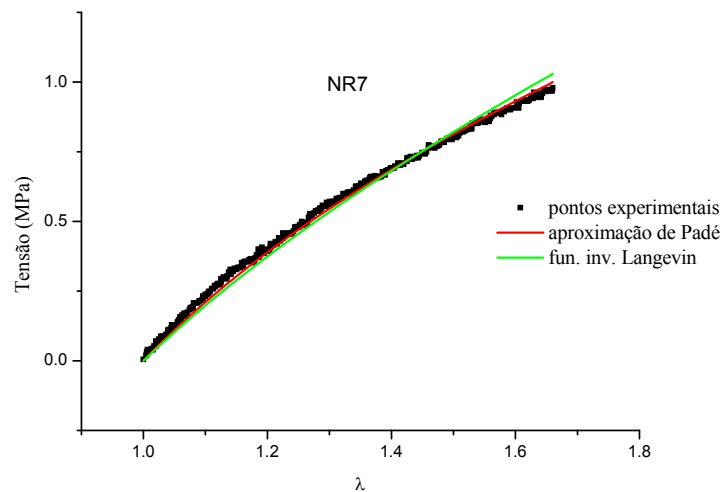


Figura 5-25 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Grün aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR7. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.

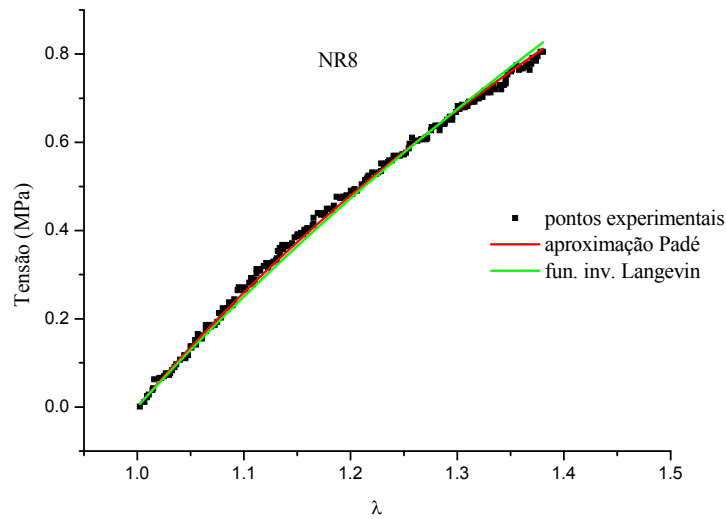


Figura 5-26 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Gr  n aos pontos experimentais de uma das curvas de tens  o-deforma  o da amostra NR8. A curva a vermelho    o ajustamento conseguido com a aproxima  o de Pad  . A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.3.

Para as amostras NR2 e NR3, o melhor ajustamento com a Eq. 2.16 foi alcan  ado truncando o desenvolvimento da s  rie da fun  o inversa de Langevin no quinto termo, que de acordo com a Eq. 5.1, tomou a forma da equa  o seguinte.

$$\begin{aligned}
 y &= G \frac{\sqrt{n_e}}{3} \left[ 3 \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} + 9 \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^5 + A \lambda^{-3/2} \left( 3 \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} + 9 \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^5 + B \right) \right] \\
 A &= \frac{1539}{875} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^7 + \frac{126117}{67375} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^9 + \frac{43733439}{21896875} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n_e}} \right)^{11} \\
 B &= + \frac{1539}{875} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^7 + \frac{126117}{67375} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^9 + \frac{43733439}{21896875} \left( \frac{1}{\sqrt{n_e \lambda}} \right)^{11}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5.4}$$

A Figura 5-27 e a Figura 5-28 mostram que para estas amostras, a utiliza  o da s  rie de Langevin truncada como aproxima  o produz um ajustamento notoriamente mais rigoroso aos pontos experimentais do que a aproxima  o de Pad  .

A Tabela 5.4 resume os resultados obtidos com a aplica  o do modelo de Kuhn e Gr  n, utilizando as duas aproxima  es j   referidas. Nesta tabela  $G_{KP}$     o m  dulo de corte obtido com a aproxima  o de Pad   e  $G_{KL}$  o obtido com a fun  o inversa de Langevin truncada, sendo  $N_{KP}$  e  $N_{KL}$  a densidade m  dia de reticula  o calculada a partir dos respectivos m  dulos. Os subscritos  $K$ ,  $P$  e  $L$ , s  o utilizados para discriminar o modo como os valores foram obtidos. Assim o  $K$  indica o modelo de Kuhn e Gr  n, o  $P$  a utiliza  o da aproxima  o de Pad   e o  $L$  a fun  o de Langevin truncada.



Os resultados relativos entre as amostras NR3 e NR4, utilizando a aproximação de Padé não são coerentes, pois o módulo de corte,  $G_{KP}$ , apurado para a amostra NR3 é maior que o módulo determinado para a amostra NR4. Esta incongruência deve-se muito provavelmente ao deficiente ajustamento do modelo aos pontos experimentais, quando é utilizada aquela aproximação, para as amostra NR2 e NR3, onde é visível que o modelo prevê um módulo nitidamente mais elevado na zona de deformações médias e um crescimento mais acentuado do módulo na zona das grandes deformações, do que os observados experimentalmente. Enquanto o ajustamento para a amostra NR4 (ver Figura 5-22) acompanha os pontos experimentais sem desvios relevantes.

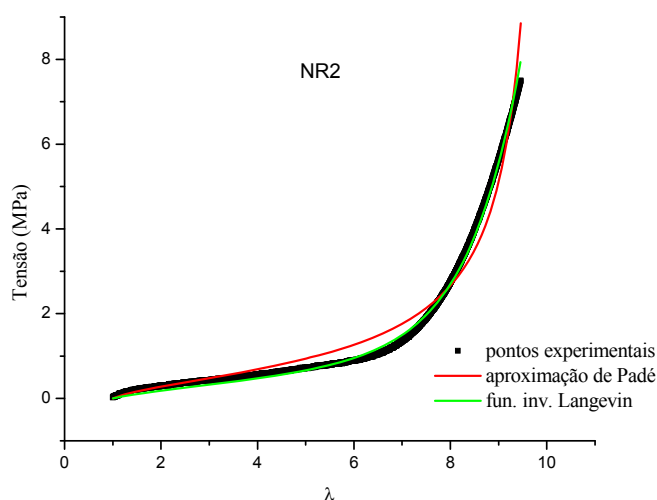


Figura 5-27 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR2. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.4.

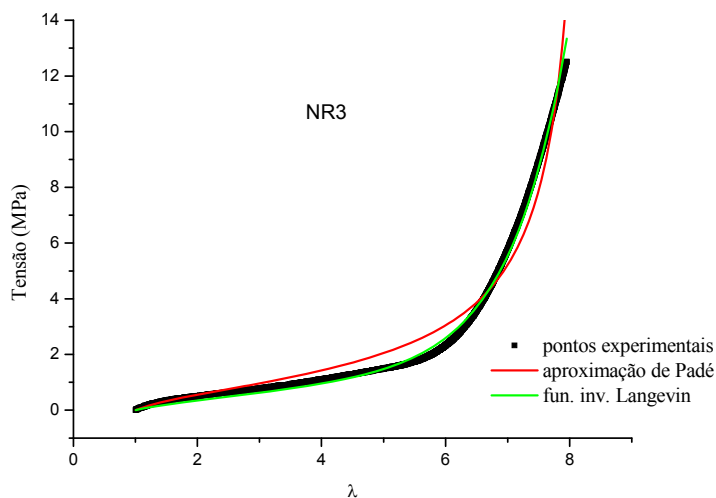


Figura 5-28 - Ajustamento do modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n aos pontos experimentais de uma das curvas de tensão-deformação da amostra NR3. A curva a vermelho é o ajustamento conseguido com a aproximação de Padé. A verde, o ajustamento realizado com a Eq. 5.4.

Tabela 5.4 - Resultados da estimativa da densidade média de reticulação pelo modelo de Kuhn e Grün.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
$G_{KP}$ (MPa)	0.03982	0.1589	0.305	0.2846	0.4311	0.5936	0.799	0.971
Erro associado (MPa)	0.00007	0.0005	0.001	0.0005	0.0007	0.0008	0.002	0.002
$N_{KP}$ ( $10^{-4}$ mol cm $^{-3}$ )	0.16	0.65	1.25	1.12	1.76	2.43	3.27	3.97
$G_{KL}$ (MPa)	0.0401	0.1098	0.2032	0.2668	0.4528	0.612	0.85	1.13
Erro associado (MPa)	0.0003	0.0003	0.0006	0.0003	0.0007	0.007	0.02	0.07
$N_{KL}$ ( $10^{-4}$ mol cm $^{-3}$ )	0.16	0.45	0.83	1.09	1.85	2.50	3.47	4.63

## 5.2 Ensaios dinâmicos

Os resultados apresentados na Tabela 4.6, demonstram que o módulo de corte apurado neste ensaio foi obtido em condições de deformação e de frequência que garantiam um comportamento quase perfeitamente elástico, como demonstra a aproximação entre os valores do módulo de corte,  $G$ , e o módulo de armazenamento ou módulo elástico,  $G'$ . As amostras menos reticuladas, e portanto com um carácter mais viscoso, são aquelas onde a diferença, apesar de pouco relevante, é maior. Os resultados do cálculo da densidade de reticulação,  $N_d$ , através da Eq. 4.2 são apresentados na Tabela 5.5.

A comparação entre os resultados da Tabela 5.1 e a Tabela 5.5, e a sua representação na Figura 5-29, em função do binário<sup>16</sup>, demonstra que os dois métodos permitem obter resultados muito semelhantes, a que não será alheio o facto de ambos os módulos serem medidos a deformações muito pequenas, bem dentro do domínio do comportamento elástico dos elastómeros. Confirma também que, nestas condições experimentais, a dependência entre os dois módulos,  $E \cong 3G$ , estabelecida pela teoria estatística ou cinética da borracha<sup>6,9,10,13,16</sup> e utilizada na estimativa a partir do módulo de Young, é uma boa aproximação.<sup>10,13</sup> Saliente-se no entanto, o facto de os ensaios dinâmicos permitirem uma maior fiabilidade nos resultados, quer devida à natureza do ensaio, que proporciona uma análise mais fina das propriedades do material, quer devida às limitações experimentais que a determinação do módulo de Young, por ensaio de tracção uniaxial, acarreta e já discutidas na secção 5.1.1.

Tabela 5.5 – Determinação da densidade média de reticulação através de ensaios dinâmicos.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
$N_d$ ( $10^{-4}$ mol cm $^{-3}$ )	0.76	1.65	2.04	2.66	2.73	2.97	3.77	5.40

<sup>16</sup> Diferença entre o binário máximo e o binário mínimo de cada uma das amostras (ver Tabela 4.2, página 67).

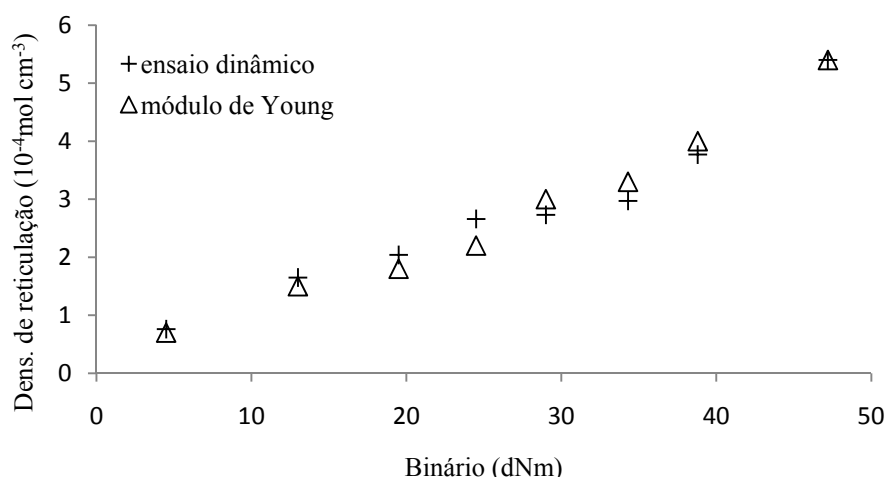


Figura 5-29 – A densidade média de reticulação calculada através do módulo de Young e do módulo de corte obtido nos ensaios dinâmicos, em função da diferença máxima do binário de cada uma das amostras nas curvas de vulcanização.

### 5.3 Ensaios de inchamento - equação de Flory-Rehner

Os resultados referentes a este ensaio encontram-se resumidos na Tabela 4.3, página 70, não havendo necessidade de qualquer outro tratamento dos resultados dada a simplicidade de aplicação da equação de Flory-Rhener e da metodologia experimental. No entanto, para comodidade de leitura, apresenta-se novamente nesta secção os resultados da estimativa da densidade de reticulação por este método. Na Tabela 5.6 não aparecem os resultados das amostras NR1 e NR8 pelas razões já expostas na secção 4.2.1.

Tabela 5.6 – Resultados da estimativa da densidade média de reticulação pela equação de Flory-Rhener (entre parênteses o desvio padrão).

	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7
$N$	1.1	1.4	1.7	2.0	2.8	3.1
$(10^{-4} \text{molcm}^{-3})$	(0.2)	(0.2)	(0.1)	(0.2)	(0.5)	(0.5)

O facto de este método ter como operações mais delicadas as pesagens, e cálculos elementares, faz com seja simples de implementar. Contudo esta simplicidade não implica facilidade, a sua execução experimental obriga a alguns cuidados e rigor, em operações aparentemente menos importantes neste ensaio, para que se obtenham resultados reprodutíveis. Para além dos cuidados a ter nas pesagens, factores como a dimensão, a forma, o método de corte das amostras, o volume de solvente e a dimensão dos recipientes são varáveis importantes nesta técnica.

## 5.4 *Discussão dos resultados macroscópicos*

Nesta secção pretende-se comparar os resultados obtidos para a determinação da densidade de reticulação através dos ensaios mecânicos e da aplicação dos vários modelos aplicados à descrição do comportamento dos elastómeros nos ensaios de tracção uniaxial, aos quais se irão juntar os ensaios de inchamento.

Nesta comparação não serão utilizados os resultados da aplicação do modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n com a aproximação de Pad $\acute{e}$ , devido à incoerência de alguns resultados e já comentadas na secção 5.1.4. A comparação entre estas duas aproximações para a aplicação do modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n revela que a aproximação de Pad $\acute{e}$  permite ajustamentos melhores que a truncagem da função inversa de Langevin para as amostras mais reticuladas, NR6, NR7 e NR8, onde o efeito de auto-reforço da borracha natural é menos evidente. Assim, pode acontecer que em materiais elastoméricos produzidos a partir de borrachas sintéticas, os melhores resultados globais dos ajustamentos utilizando a aproximação por truncagem da função inversa de Langevin não se confirme.

A referência escolhida para discriminar cada uma das amostras foi o binário medido nas curvas de vulcanização, mais precisamente a diferença entre o binário máximo e o binário mínimo das curvas,  $M_{HR}-M_L$  (ver Tabela 4.2, página 67).

A Figura 5-30 permite a comparação entre os resultados obtidos com os dois modelos clássicos da teoria cinética da elasticidade dos elastómeros, que são o modelo da rede conforme e o modelo da rede fantasma. Observa-se que à medida que aumenta a densidade de reticulação aumenta a divergência entre os dois modelos. A mesma figura permite constatar que o modelo da rede conforme é mais coerente quando é aplicado incluindo a zona de deformações médias, as diferenças entre os valores calculados com a aplicação do modelo nas pequenas e nas médias deformações são inferiores aquelas observadas com o modelo da rede fantasma. Este facto, adicionado à proximidade entre os valores obtidos com os modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n e da rede conforme (ver também a Figura 5-31), leva a admitir que este é mais aplicável para deformações moderadas que o modelo da rede fantasma para as amostras em estudo. As estimativas da densidade de reticulação obtidas pelo modelo da rede conforme e pelo modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n são bastantes próximas observando-se um desvio mais significativo apenas para a mostra mais reticulada, NR8.

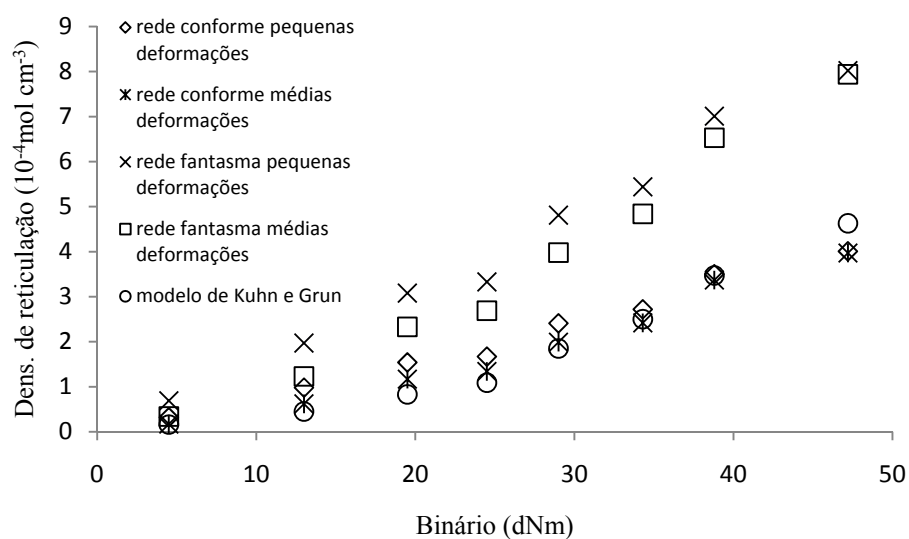


Figura 5-30 – A densidade média de reticulação calculada através dos ensaios de tracção uniaxial, por aplicação dos três modelos estudados, em função do binário medido nas curvas de vulcanização.

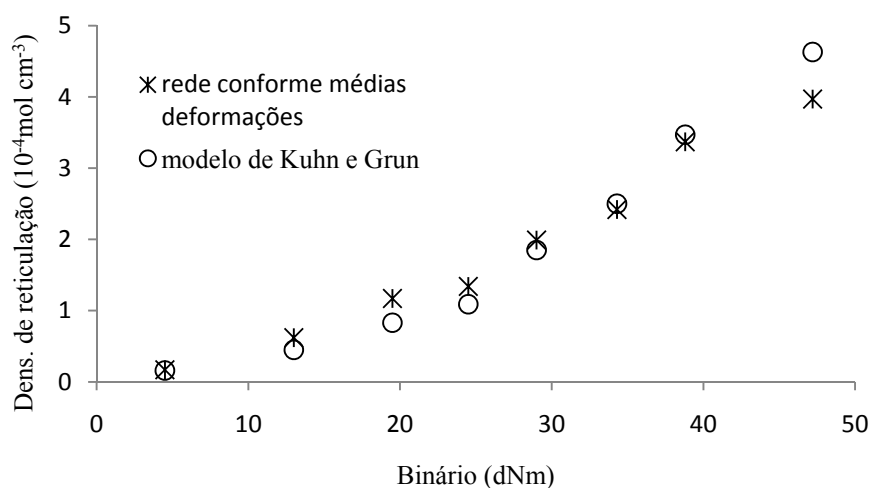


Figura 5-31 - A densidade média de reticulação calculada através dos ensaios de tracção uniaxial, por aplicação do modelo de Kuhn e Grün e o modelo da rede conforme aplicado às deformações médias, em função do binário medido nas curvas de vulcanização.

A Figura 5-32 mostra o mesmo comportamento divergente do modelo da rede fantasma, à medida que aumenta a densidade de reticulação das amostras, com os resultados obtidos a partir do módulo de Young, do módulo de corte por ensaios dinâmicos e da aplicação da equação de Flory-Rehner ao inchamento dos materiais.

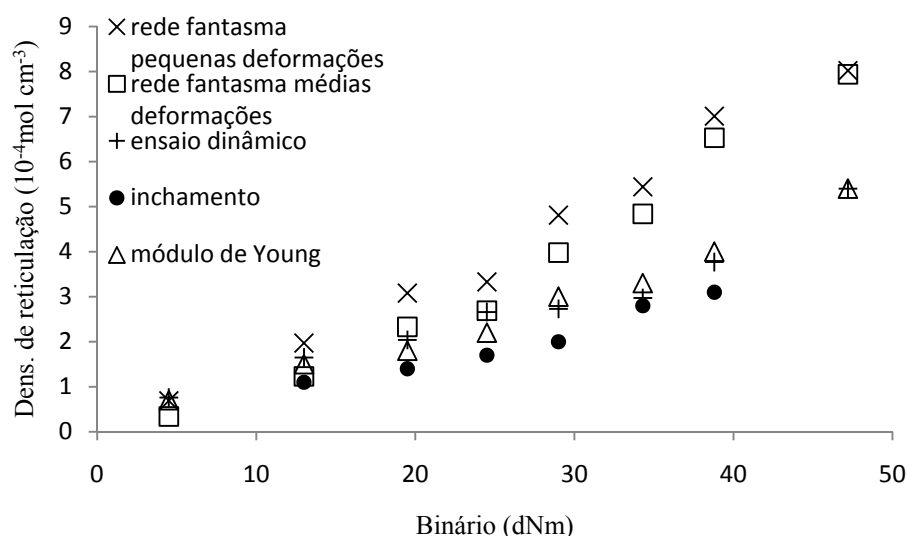


Figura 5-32 – Relação da densidade média de reticulação das amostras calculada a partir da aplicação do modelo de rede fantasma, módulo de Young, módulo de corte por ensaios dinâmicos e ensaios de inchamento aplicando a equação de Flory – Rehner.

A Figura 5-33 e a Figura 5-34 são idênticas à figura anterior, mas agora substituindo o modelo da rede fantasma pelos modelos de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n e da rede conforme, respectivamente. Ao contrário do observado para a rede fantasma, com o modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n, verifica-se uma convergência dos valores com o aumento da densidade de reticulação, existindo uma boa concordância entre os valores da densidade de reticulação calculados a partir dos módulos de Young e de corte com os determinados a partir dos ensaios de inchamento. No caso do modelo da rede conforme (ver Figura 5-34), não é perceptível qualquer tendência divergente ao longo desta gama de densidades de reticulação, observando-se uma boa concordância entre as previsões feitas utilizando as diversas metodologias, surgindo a maior dissonância novamente na amostra mais reticulada.

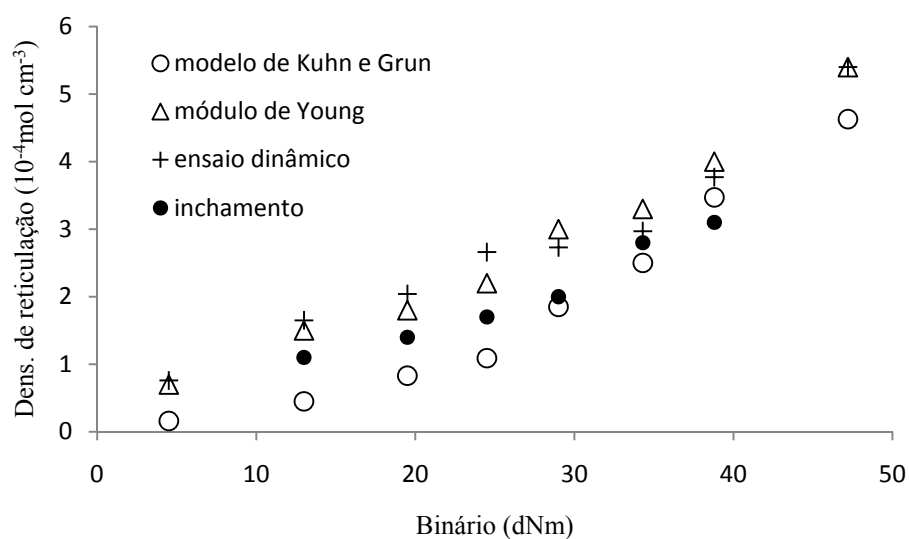


Figura 5-33 - Relação da densidade média de reticulação das amostras calculada a partir da aplicação do modelo de Kuhn e Grün, módulo de Young, módulo de corte por ensaios dinâmicos e ensaios de inchamento aplicando a equação de Flory – Rehner.

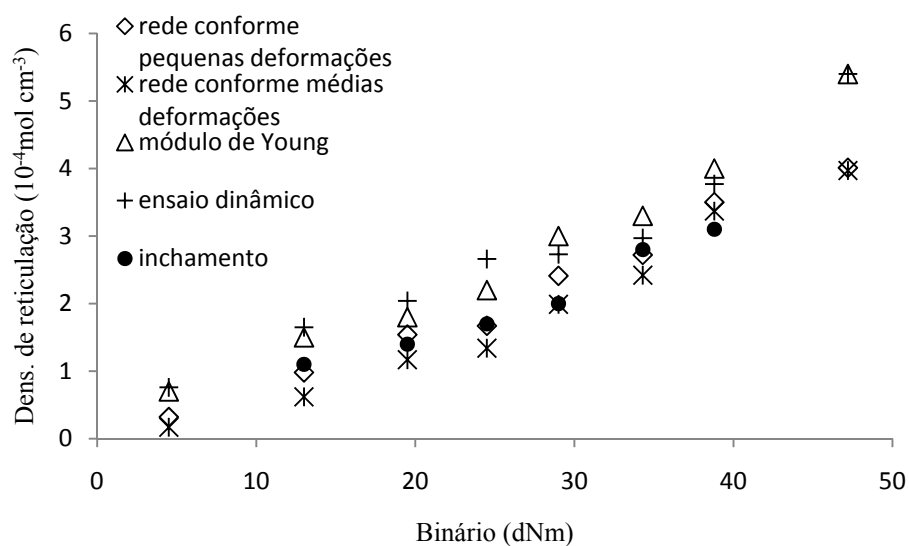


Figura 5-34 - Relação da densidade média de reticulação das amostras calculada a partir da aplicação do modelo de rede conforme, módulo de Young, módulo de corte por ensaios dinâmicos e ensaios de inchamento aplicando a equação de Flory – Rehner.

No entanto a Figura 5-35, mostra que é o modelo de rede fantasma que melhor correlação tem com os valores obtidos nos ensaios de reologia e que constituem a base do planeamento do processamento dos elastómeros na indústria. É também possível observar que a amostra NR8 está perto de atingir o limite máximo da densidade de reticulação possível de alcançar com a formulação base utilizada neste trabalho.

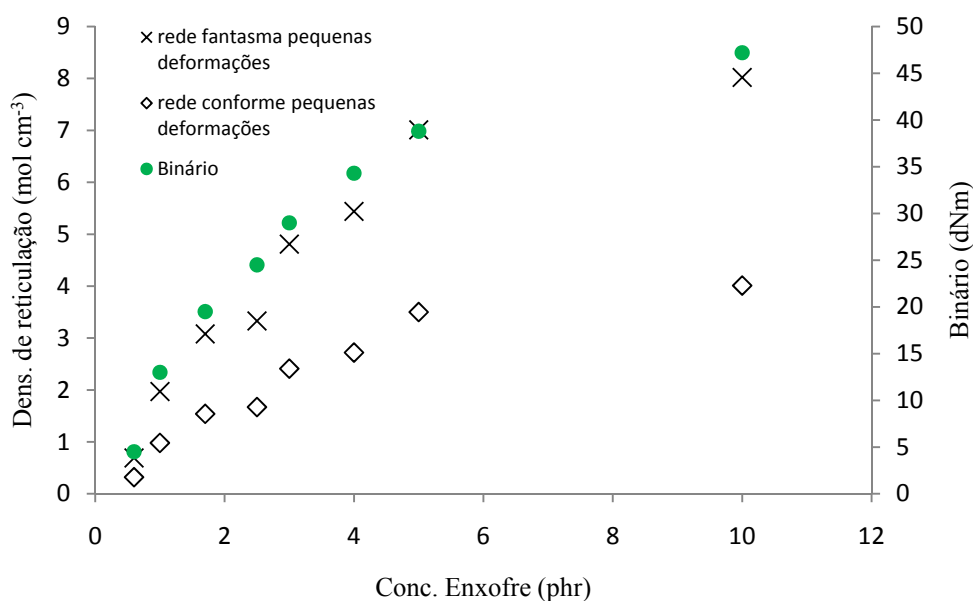


Figura 5-35 – Correlação entre os modelos de rede fantasma e o modelo de rede conforme com o binário obtido nos ensaios de reologia em função da concentração de enxofre.

## 5.5 <sup>1</sup>H RMN

A densidade média de reticulação das amostras, determinada através das curvas de relaxação da magnetização transversal do próton, foi estimada aplicando três modelos diferentes para o tratamento das curvas, o modelo de Cohen-Addad, modelo de Sotta e modelo BPP/Anderson-Weiss (ver secções 3.6.1.1, 3.6.1.2 e 3.6.1.3). Os ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais foram realizados no programa *Origin Pro 8*, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt para a estimativa dos parâmetros.

O modelo BPP/Anderson-Weiss, pode ser aplicado aos resultados experimentais sem haver necessidade de mais considerações, embora apresente a dificuldade de ser necessário de estimar três parâmetros,  $q$ ,  $T_2$  e  $\tau_s$ , a outra grandeza a considerar,  $M_2$ , o segundo momento da interação dipolar para a NR abaixo da  $T_g$ , encontra-se na literatura,<sup>81,82</sup>  $M_2 = 0.86 \times 10^4 \text{ ms}^{-2}$ .

Os modelos Cohen-Addad e Sotta consideram apenas o acoplamento dipolar entre pares isolados de prótons, isto é, entre prótons pertencente ao mesmo elo da cadeia principal do polímero, e a respectiva intensidade do acoplamento, que depende, no caso do acoplamento dipolar, da raiz cúbica da distância entre os prótons, o que no caso da NR é difícil de justificar.<sup>29</sup> A Figura 5-36 mostra o espectro de <sup>13</sup>C da NR e a estrutura química do monómero. É desde logo evidente que existem dois pares diferentes de prótons acoplados que podem ser considerados para estes modelos, são os prótons pertencentes aos grupos metilo, CH<sub>3</sub>, e os prótons dos grupos metileno, CH<sub>2</sub>, mas há



ainda a possibilidade de acoplamento entre o próton CH com qualquer dos prótons dos grupos metileno. Contudo Blummich e colaboradores<sup>130</sup> demonstraram que os acoplamentos do grupo metino com prótons do grupo metileno são desprezáveis, quando comparadas com a força da interação dos prótons ligados ao mesmo carbono, que, com uma distância menor e fixa entre eles, sem possibilidades de ser perturbada por efeitos de difusão, mantêm uma interação muito mais forte.<sup>29</sup> Tem-se assim que os únicos prótons acoplados que pertencem à cadeia principal da NR e candidatos a par considerado nos modelos, são os metilenos. Por outro lado, é reconhecido que a força dos acoplamentos entre os diferentes grupos de prótons nos elastômeros está fortemente hierarquizada, sendo que nessa escala as interações dos prótons no grupo metileno, são mais fortes que os acoplamentos dos prótons nos grupos metilo.<sup>29,130</sup> Acresce que os grupos metilo podem rodar livremente em torno do eixo da ligação C-C, normal em relação ao plano da cadeia,<sup>144</sup> sendo por isso expectável que sejam menos sensíveis aos constrangimentos que afectem o movimento das sub-cadeias,<sup>66</sup> e por consequência à anisotropia desses movimentos. Deste modo, na NR, serão os prótons dos grupos metileno que mais condicionam o decaimento transversal rápido da magnetização, em consequência de um acoplamento dipolar mais efectivo, e da menor capacidade de anular em média essa interação, devido à menor mobilidade.<sup>166</sup> Assim, na aplicação dos modelos de Sotta e de Cohen-Addad, assumiu-se como uma boa aproximação, considerar apenas a interação dipolar dos prótons nos grupos metileno nas expressões Eq. 3.12 e Eq. 3.13, tomando neste caso  $D = 1.3 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$ ,<sup>29,37,38,62</sup> embora se reconheça que o sinal medido seja uma sobreposição dos sinais dos prótons dos vários grupos envolvidos nas interações dipolares.

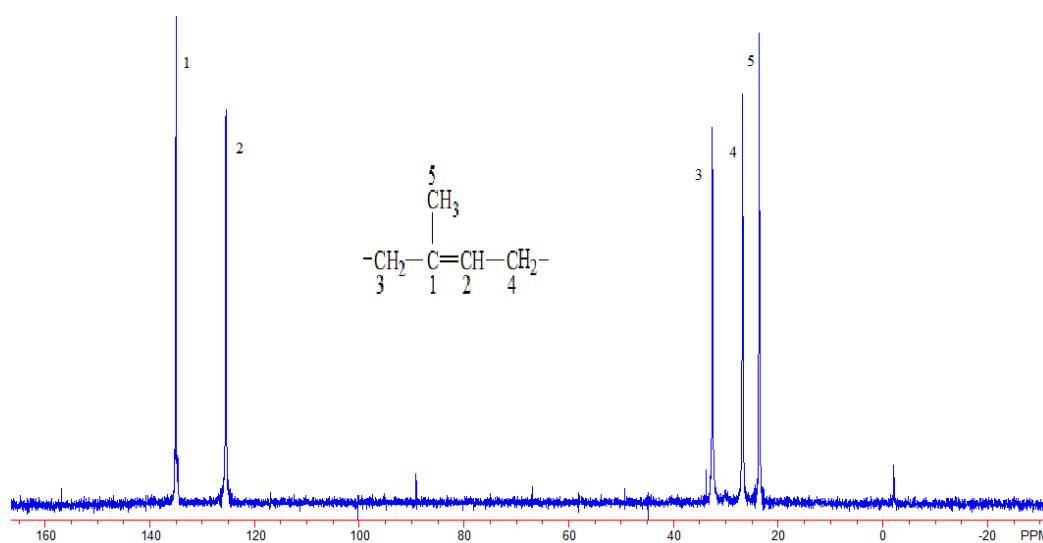


Figura 5-36 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C da NR, obtido com uma técnica de alta resolução em sólidos (CP-MAS e desacoplamento de alta potência).

As figuras Figura 5-37 e Figura 5-38, mostram os dados em bruto das experiências realizadas para observar o decaimento da magnetização transversal das amostras por ecos de spin obtidos através da sequência de impulsos CPMG. Na elaboração destas figuras, uniformizou-se a amplitude do primeiro ponto digitalizado para todas as amostras, mantendo-se as intensidades relativas dos restantes pontos a partir do ponto de origem para cada uma delas. Para facilitar a visualização, optou-se por apresentar as amostras em duas figuras e adoptar aquele procedimento de modo independente para cada figura.

O envelope dos ecos põe em evidência o facto dos máximos dos ecos constituírem os pontos experimentais que definem o decaimento da magnetização transversal (FID) de cada uma das amostras, tornando-se desde logo perceptível as diferenças na rapidez com que o decaimento da magnetização ocorre à medida que a densidade de reticulação aumenta, e o comportamento atípico que a amostra NR8 (ver Figura 5-38) apresenta.

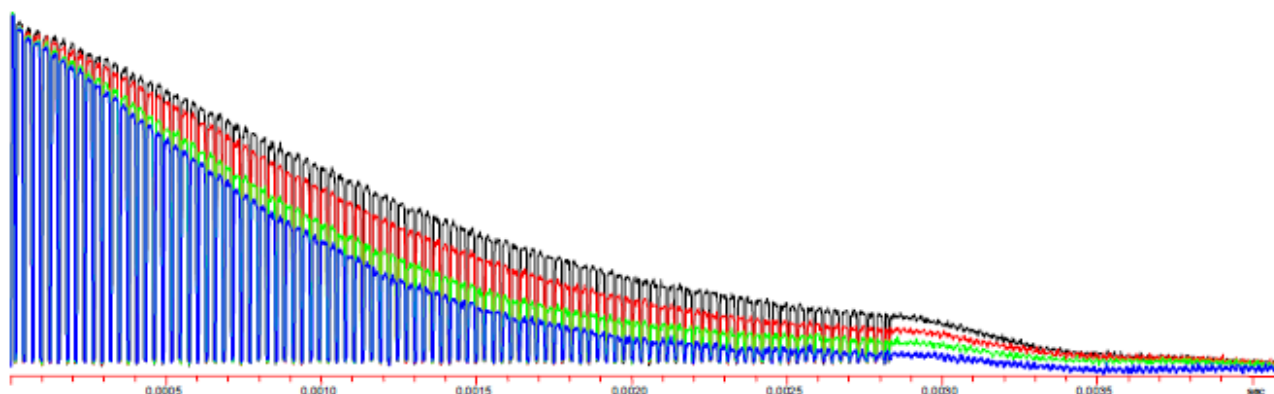


Figura 5-37 – O FID obtido pelo envelope de ecos para as amostras menos reticuladas: NR1 (preto), NR2 (vermelho), NR3 (verde) e NR4 (azul).

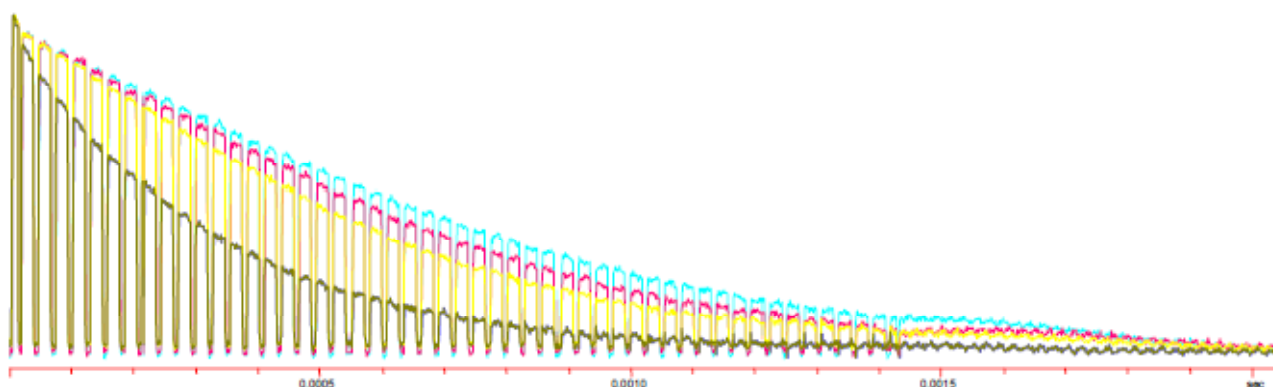


Figura 5-38 – O FID obtido pelo envelope de ecos para as amostras mais reticuladas: NR5 (azul claro), NR6 (magenta), NR7 (amarelo) e NR8 (verde azeitona).

### 5.5.1 Estimativa dos parâmetros de RMN: $n_e$ , $N_e$ e $q$

A ilustração dos ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais é feita desde a Figura 5-39 até à Figura 5-45, para cada uma das amostras à excepção da amostra NR8.

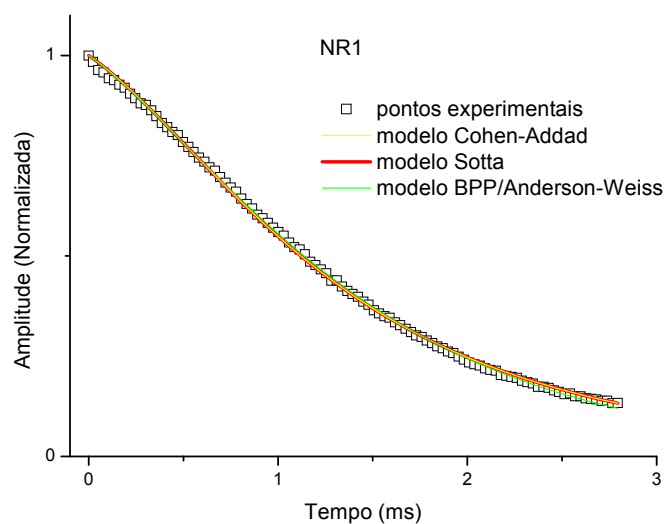


Figura 5-39 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR1.

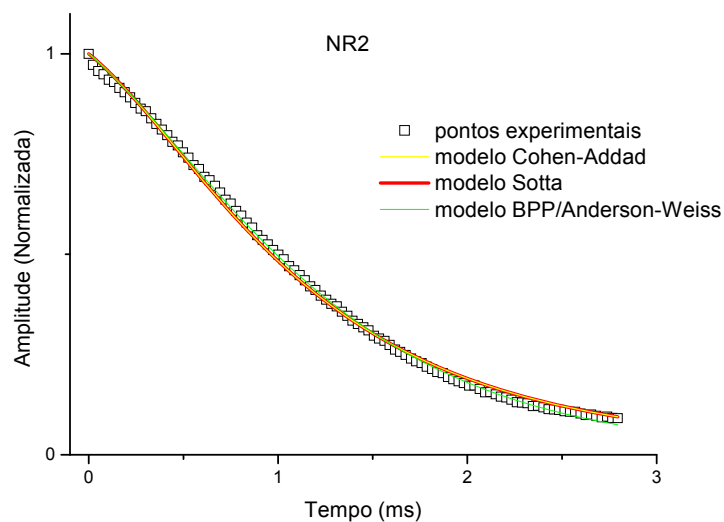


Figura 5-40 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR2.

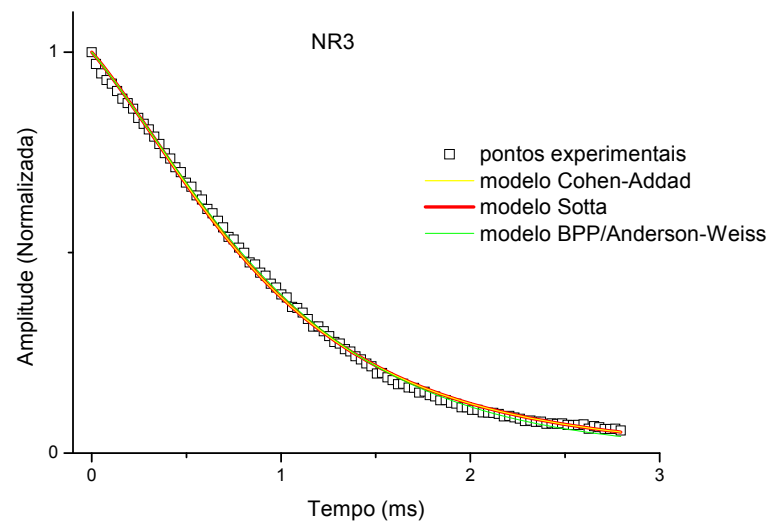


Figura 5-41 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR3.

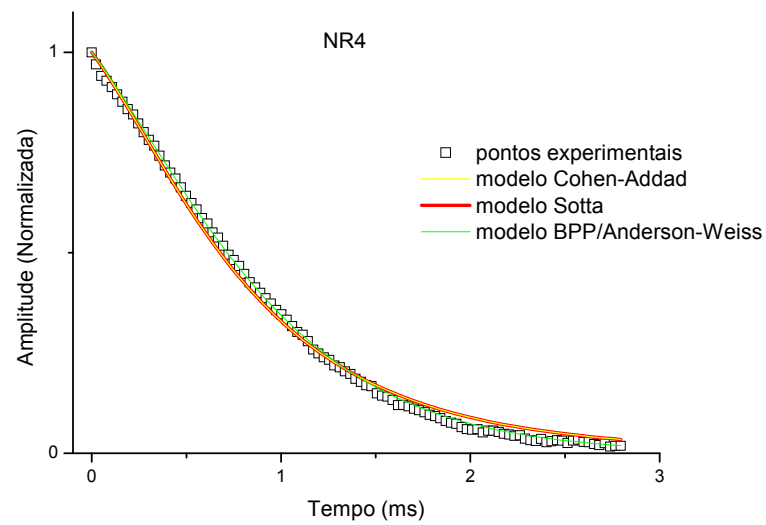


Figura 5-42 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR4.

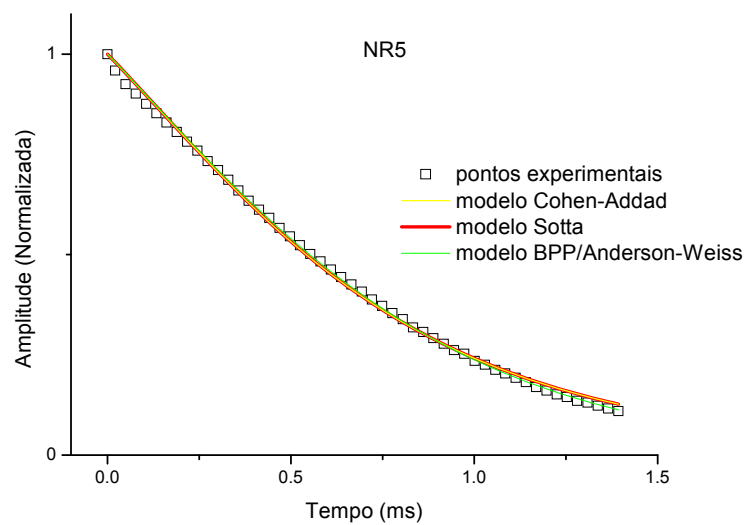


Figura 5-43 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR5.

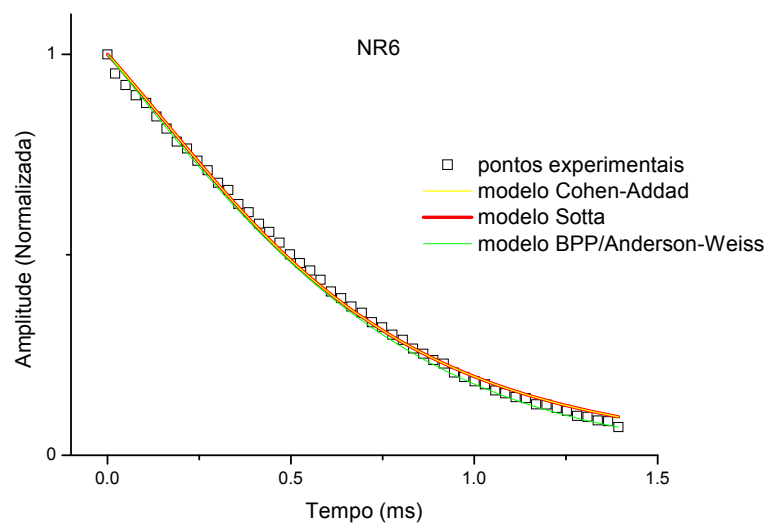


Figura 5-44 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR6.

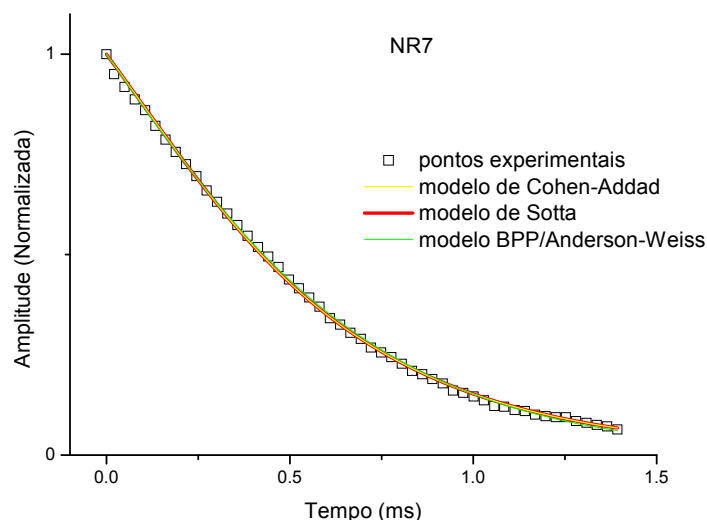


Figura 5-45 – Ajustamentos dos modelos aos pontos experimentais para a amostra NR7.

Como critérios para reconhecer o ajustamento como bom, foi utilizado o coeficiente de determinação  $R^2$ , aceitando-se o ajustamento como válido desde que  $R^2 > 0.98$  desde que os valores estimados fossem fisicamente significativos.<sup>80</sup> Como exemplo, no caso da amostra NR8, utilizando o modelo Cohen-Addad, foi obtido um ajustamento com  $R^2 = 0.998$  mas com  $n_e = 3.5 \times 10^{16}$ , que não tem significado físico neste contexto. Assim, considerou-se que o modelo não se ajustava aqueles resultados experimentais, o mesmo acontecendo, para aquela amostra, com o modelo Sotta e com o modelo BPP/Anderson-Weiss. Neste último caso, o valor de  $q$  estimado foi de  $\approx 0.5 \times 10^{-2}$ , com um erro,  $\approx 0.2 \times 10^2$ , de uma ordem de grandeza quatro vezes superior. A não sobreposição da curva referente à amostra NR8 na Figura 4-17, página 82, utilizando então um parâmetro empírico como factor de escala, constituiu um forte indício de que o mecanismo de relaxação era substancialmente diferente das restantes amostras, sendo agora confirmado com o facto de nenhum dos modelos moleculares utilizado conseguir descrever aquela curva do decaimento da magnetização transversal.

Este facto pode ser interpretado considerando que as restrições aos movimentos das subcadeias pertencentes à rede elastomérica, devido ao aumento da densidade de reticulação, eram de tal forma efectivas que o material tem um comportamento muito mais próximo de um sólido, onde a rigidez das moléculas não permite atenuar a intensidade das interacções dipolares, tornando a relaxação da magnetização transversal mais eficiente e, portanto, mais rápida. Deste modo, deixou-se de se observar o comportamento dual entre o sólido e o líquido, característico dos materiais

poliméricos, em virtude do comportamento tipo sólido se ter tornado preponderante como consequência do excesso de ligações de reticulação.

Outra consequência do aumento da densidade de reticulação é a diminuição do comprimento das sub-cadeias, que, associado ao aumento da rigidez, deixam de poder ser tratadas com cadeias Gaussianas, justificando-se também deste modo, a não aplicabilidade dos três modelos em estudo. A Figura 5-46, mostra que a curva de decaimento da amostra NR8 apresenta um decaimento muito próximo do exponencial, previsto pelas equações de Bloch, como demonstra o bom ajustamento conseguido utilizando a função exponencial comum aos três modelos moleculares em estudo,

$$M(t) = \exp\left(-t/T_2\right).$$

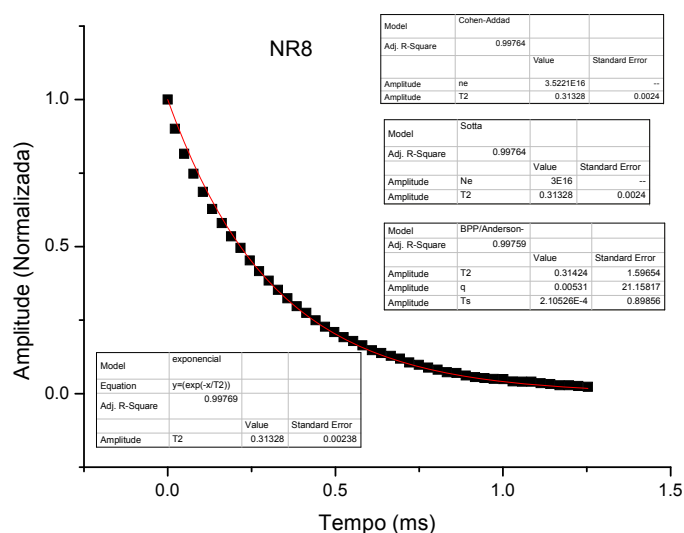


Figura 5-46 – Ajustamento dos pontos experimentais da amostra NR8 por uma função exponencial. A preto estão os pontos experimentais, a verde o ajustamento da função  $M(t) = \exp(-t/T_2)$ . Nas caixas à direita, resumo dos resultados obtidos com os ajustamentos dos três modelos moleculares.

As tabelas, Tabela 5.7, Tabela 5.8 e Tabela 5.9, contêm os valores estimados para os parâmetros incluídos nos modelos Cohen-Addad, Sotta e BPP/Anderson-Weiss, respectivamente. Para os modelos Cohen-Addad e Sotta observa-se que o número médio de segmentos estatísticos que compõem as sub-cadeias diminui com a densidade de reticulação das amostras, tal como era esperado, já que a diminuição da flexibilidade das cadeias poliméricas reais implica um aumento do número de segmentos estatísticos que constituem a cadeia estatisticamente equivalente. Observa-se também que o parâmetro de RMN estimado para as sub-cadeias pelo modelo de Sotta é exactamente o dobro do estimado pelo modelo Cohen-Addad, no entanto o parâmetro  $N_e$ , no modelo Sotta, para além do número de segmentos estatísticos, reflecte também a contribuição do modelo de cadeia adoptado dado pela variável  $k$ . Quanto ao modelo BPP/Anderson-Weiss, observa-

se que o parâmetro que mais nos interessa,  $q$ , que mede o grau de anisotropia dos movimentos moleculares, também, como seria de esperar, aumenta com a densidade de reticulação.

A estimativa de  $T_2$  é praticamente a mesma nos três modelos para cada uma das amostras, e diminui com o aumento da densidade de reticulação, isto é, a diminuição do tamanho das sub-cadeias e o aumento da sua rigidez também afecta os movimentos intramonomeros de pequena escala. Estes resultados facilitam a comparação dos parâmetros dos três modelos directamente relacionados com a rede elastomérica, uma vez que se tem a mesma contribuição de  $T_2$  para o decaimento total da magnetização transversal, em cada um dos modelos.

O tempo de correlação para os movimentos cooperativos lentos das sub-cadeias,  $T_s$ , estimado no modelo BPP/Anderson-Weiss, manteve-se praticamente constante com o aumento da densidade de reticulação e dentro da escala de tempos esperada dos  $\cong 10^{-3}$  s.<sup>80,83</sup> A excepção ocorreu na amostra NR6, onde o valor obtido, tendo em conta o erro associado, não tem significado. No entanto a determinação deste parâmetro, a partir do ajustamento do modelo às curvas de decaimento, é controverso, optando alguns autores por realizar o ajustamento aos pontos experimentais fixando o seu valor em favor da estabilidade do ajustamento.<sup>186</sup>

Tabela 5.7 – Valor estimado dos parâmetros do modelo Cohen-Addad.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7
$n_e$	45.6	38.7	35.9	32.4	31.9	26.1	25.8
Erro associado	1.2	1.9	1.6	2.8	2.0	1.9	1.2
$T_2$ (ms)	3.0	2.6	1.8	1.5	1.0	1.0	0.8
Erro associado	0.1	0.2	0.1	0.1	0.04	0.05	0.02
$R^2$	0.999	0.998	0.998	0.996	0.998	0.998	0.999

Tabela 5.8 – Valor estimado dos parâmetros do modelo Sotta.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7
$N_e$	91.2	77.4	71.8	64.7	63.8	52.3	51.5
Erro associado	2.5	3.8	3.2	5.6	4.1	3.9	2.4
$T_2$ (ms)	3.0	2.6	1.8	1.5	1.0	1.0	0.8
Erro associado	0.1	0.2	0.1	0.1	0.04	0.05	0.02
$R^2$	0.999	0.998	0.998	0.996	0.998	0.998	0.999

Tabela 5.9 – Valor estimado dos parâmetros do modelo BPP/Anderson-Weiss.

	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7
$q$	$0.8 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Erro associado	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$3.63 \cdot 10^{-5}$
$T_2$ (ms)	2.9	2.5	1.8	1.6	1.0	0.9	0.8
Erro associado	0.1	0.1	0.07	0.05	0.04	0.05	0.02
$T_s$ (ms)	0.9	0.9	0.7	1.0	1.1	2	0.7
Erro associado	0.07	0.1	0.09	0.2	0.5	2.8	0.2
$R^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999



Apesar da qualidade dos ajustamentos conseguidos com ambos os modelos, para confirmar se a aproximação efectuada para os modelos Sotta e Cohen-Addad foi justificada, é necessário comprovar se os parâmetros directamente relacionados com a mobilidade das cadeias e por conseguinte com estrutura da rede elastomérica de cada um dos modelos,  $N_e$  e  $n_e$ , respectivamente, podem ser usados como factor de escala para conseguir a sobreposição das curvas. Ter-se-ia então uma indicação que as contribuições dos protões metilo e metino são realmente negligenciáveis, e, que o mecanismo de relaxação se mantém inalterado na gama de densidades de reticulação das amostras estudadas, com excepção evidentemente da amostra NR8. A sobreposição dos FID numa única curva mestra para cada um destes modelos é mostrada nas Figura 5-47 e Figura 5-48, para os modelos Cohen-Addad e Sotta respectivamente. As razões para a divergência na parte final das curvas são as mesmas já referidas nos comentários da Figura 4-17, podendo portanto ser atribuídas a impurezas. Naquelas figuras é representada a amplitude da magnetização, corrigida da sua componente exponencial de modo a eliminar a influência de  $T_2$  nas curvas e, consequentemente, sobre os parâmetros  $n_e$  e  $N_e$ ,<sup>29</sup> em função da variável reduzida  $t/n_e$ , para o modelo de Cohen-Addad, e  $t/N_e$  para o modelo Sotta. Fica assim demonstrado que as estimativas dos parâmetros  $n_e^{-1}$  e  $N_e^{-1}$ , são válidas para caracterizar o decaimento transversal da magnetização das amostras.

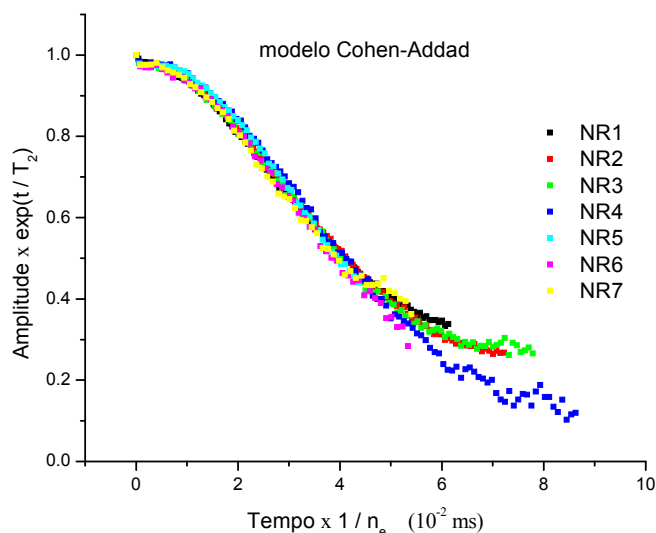


Figura 5-47 - Sobreposição das curvas de decaimento da magnetização transversal utilizando a variável reduzida  $1/n_e$ .

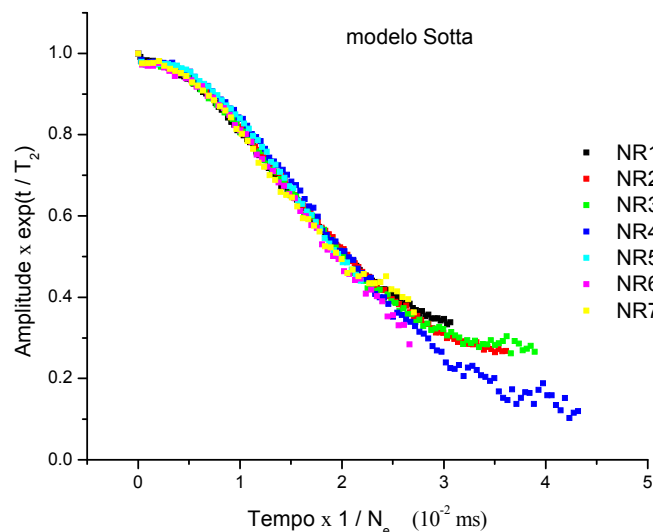


Figura 5-48 - Sobreposição das curvas de decaimento da magnetização transversal utilizando a variável reduzida  $1/N_e$ .

### 5.5.2 Determinação da densidade de reticulação

Para chegar à determinação da densidade média de reticulação, em unidades de moles de moléculas, ou de sub-cadeias, por unidade de volume da amostra, a partir dos parâmetros  $n_e$ ,  $N_e$  e  $q$ , tem-se primeiro que determinar a massa molecular média das sub-cadeias,  $M_c$ , em unidades de  $\text{g mol}^{-1}$ . Para tal tem que se ter em atenção o modelo de cadeia utilizado na construção dos três modelos, que, é basicamente o mesmo para os três em consideração.<sup>29,37,62,79,130,144,145</sup> O modelo da cadeia está descrito nas secções 2.2 e 2.3, sendo representado por uma cadeia ligada livremente estatisticamente equivalente à cadeia real, constituída por  $n_e$  segmentos de Kuhn, cujo comprimento é proporcional a  $c_\infty$ . Este parâmetro representa o número de ligações mínimo, da cadeia principal, que cada segmento de Kuhn deve ter para assegurar que a orientação no espaço de cada um seja independente do anterior. Para a NR,  $c_\infty = 7.4$ .<sup>81,82</sup>

No modelo Cohen-Addad tem-se então que  $M_c = \frac{n_e c_\infty M_m}{b}$ , onde  $M_m$  é a massa molar do monómero e  $b$  é o número de ligações da cadeia principal de cada monómero, Para a NR,  $M_m \cong 68 \text{ g mol}^{-1}$  e  $b = 4$ .<sup>82</sup>

No modelo Sotta, como já se viu,  $N_e = n_e/k$ , vindo então  $M_c = \frac{k N_e c_\infty M_m}{b}$ . Para o modelo de cadeia em causa  $k = 3/5$ .<sup>29,62,80</sup>

No modelo BPP/Anderson-Weiss tem-se  $n_e = \frac{k}{\sqrt{q}}$ , vem então  $M_c = \frac{kc_\infty M_m}{b\sqrt{q}}$ .<sup>80,83</sup>

Para se obter a densidade média de reticulação basta dividir a densidade de cada material,<sup>9,10</sup>

$$N = \frac{\rho}{M_c}.$$

Os resultados obtidos são mostrados nas tabelas Tabela 5.10, Tabela 5.11 e Tabela 5.12, para os modelos Cohen-Addad, Sotta e BPP/Anderson-Weiss, respectivamente.

Tabela 5.10 – Resultados da massa molecular média e da densidade média de reticulação, obtidas com o modelo Cohen-Addad.

Modelo Cohen-Addad							
	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7
$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	5736.5	4868.5	4516.2	4075.9	4013.0	3283.4	3245.6
$N$ (10 <sup>-4</sup> mol cm <sup>-3</sup> )	1.6	2.0	2.1	2.3	2.4	2.9	3.0

Tabela 5.11 - Resultados da massa molecular média e da densidade média de reticulação, obtidas com o modelo Sotta.

Modelo Sotta							
	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7
$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	6883.8	5842.2	5419.5	4883.6	4815.6	3947.6	3887.2
$N$ (10 <sup>-4</sup> mol cm <sup>-3</sup> )	1.4	1.6	1.8	1.9	2.0	2.4	2.5

Tabela 5.12 - Resultados da massa molecular média e da densidade média de reticulação, obtidas com o modelo BPP/Anderson-Weiss.

Modelo BPP/Anderson-Weiss							
	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7
$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	8438.9	7548.0	6620.0	6379.2	6162.9	5967.2	5337.2
$N$ (10 <sup>-4</sup> mol cm <sup>-3</sup> )	1.1	1.3	1.4	1.5	1.5	1.6	1.8

### 5.5.3 Discussão dos resultados

Os resultados obtidos demonstram que o decaimento da magnetização transversal é sensível à densidade de reticulação dos materiais. A Figura 5-49, onde são apresentados os FID das amostras

NR2, NR3, NR5 e NR8, antes da vulcanização, isto é, os compostos de borracha de cada um dos materiais com todas as substâncias químicas incorporadas mas ainda não sujeitos a vulcanização, constitui mais uma evidência experimental da sensibilidade desta técnica de RMN à densidade de reticulação destes materiais. Os FID's apresentados nesta figura foram adquiridos utilizando a mesma metodologia que os das amostras reticuladas mas utilizando diferentes  $\tau$ .<sup>187-189</sup>

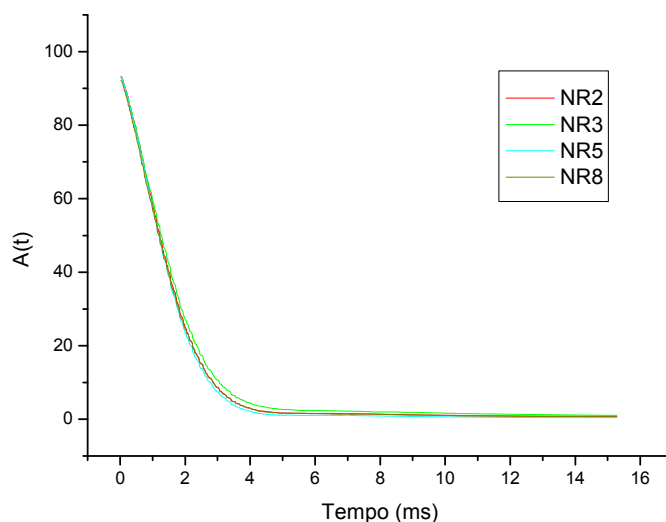


Figura 5-49 – FID's das amostras NR2, NR3, NR5 e NR8, antes da vulcanização.<sup>188,189</sup>

Os resultados demonstram também que os três modelos moleculares utilizados, são capazes de descrever o FID de materiais elastoméricos obtido pelo método dos ecos de Hahn, gerados através da sequência de impulsos CPMG, e, com exceção da amostra mais reticulada NR8, possibilitam a estimativa de um parâmetro proporcional à densidade média de reticulação dos materiais, capaz de discriminar cada uma das amostras.

As figuras, Figura 5-50 e Figura 5-51, mostram ainda, que a densidade média de reticulação estimada a partir desses parâmetros varia de uma forma aproximadamente linear quando é representada em função do binário obtido nos ensaios de reologia ou da concentração do agente reticulante utilizado, respectivamente. Contudo é visível que o intervalo de variação desses valores é reduzido. O modelo de Cohen-Addad, apresenta uma amplitude de variação de aproximadamente 1.4 unidades entre a amostra menos reticulada NR1 e a amostra mais reticulada a que foi possível aplicar o modelo, NR7, o modelo Sotta fica-se apenas por  $\cong 1$  unidade, e o modelo BPP/Anderson-Weiss  $\cong 0,7$  unidades.

Este facto é ainda mais evidente quando se comparam as densidades médias de reticulação estimadas por qualquer dos modelos de relaxação magnética transversal do  $^1\text{H}$ , com as estimadas

através dos modelos mecânicos aplicados a curvas de tensão-deformação, Figura 5-52, ensaios dinâmicos, Figura 5-53, e ensaios de inchamento, Figura 5-54. Nestas figuras é visível que para qualquer dos modelos, o valor estimado por  $^1\text{H}$  RMN para a densidade média de reticulação da amostra menos reticulada, NR1, é significativamente superior à estimativa realizada por qualquer dos outros métodos, mas depois existe como que um efeito de amortecimento na estimativa efectuada para as outras amostras pelos modelos de relaxação da magnetização transversal do próton.

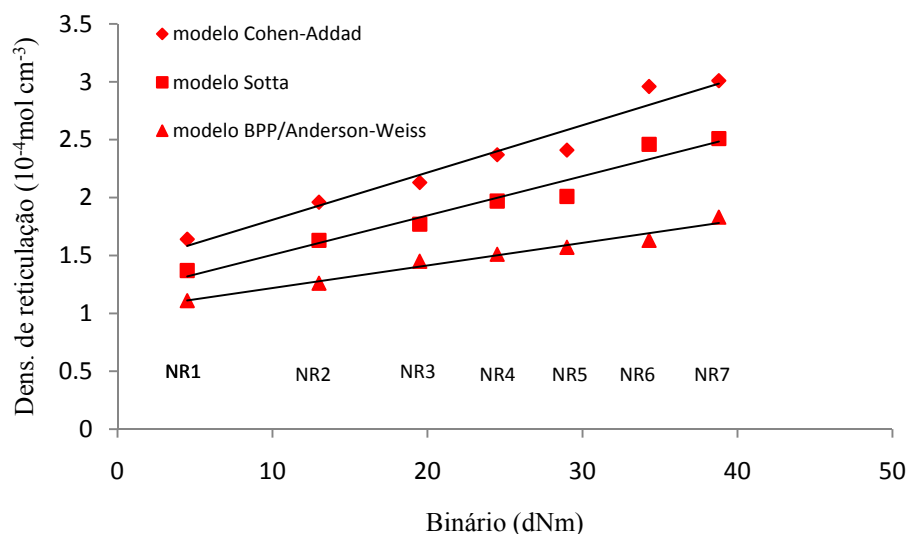


Figura 5-50 - Relação da densidade média de reticulação das amostras, discriminadas pelo binário obtido nos ensaios de reologia, estimada a partir da aplicação dos modelos de Cohen-Addad, Sotta e BPP/Anderson-Weiss.

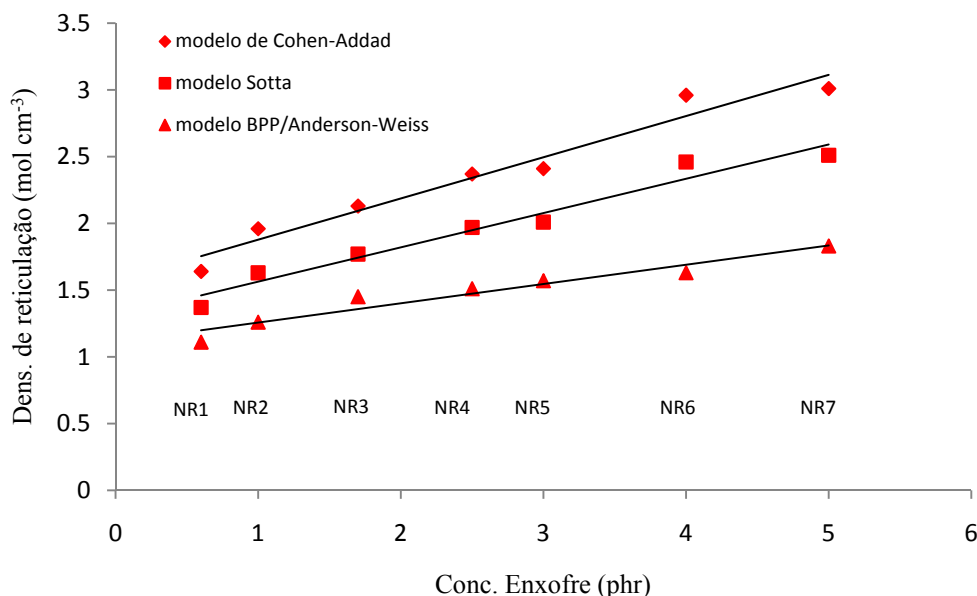


Figura 5-51 - Relação da densidade média de reticulação das amostras, discriminadas pela concentração de enxofre utilizada na sua formulação, estimada a partir da aplicação dos modelos de Cohen-Addad, Sotta e BPP/Anderson-Weiss.

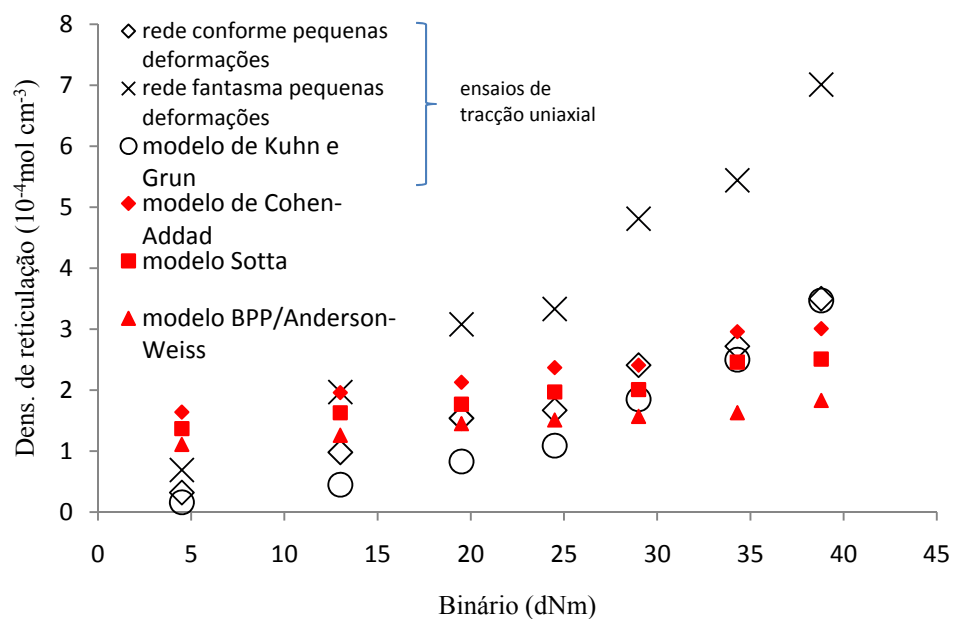


Figura 5-52 – Relação da densidade média de reticulação estimada por tracção uniaxial e por relaxação transversal da magnetização do protão.

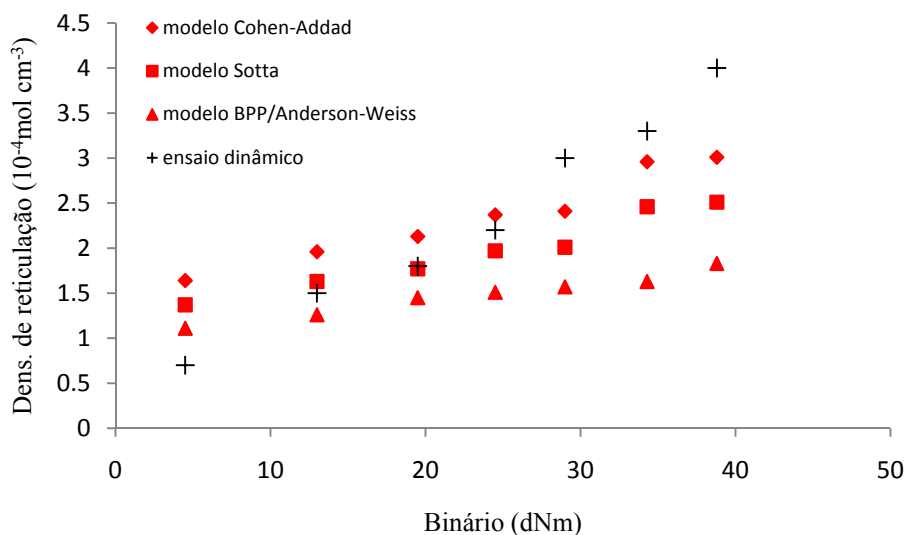


Figura 5-53- Relação da densidade média de reticulação estimada por ensaios dinâmicos em corte e por relaxação transversal da magnetização do protão.

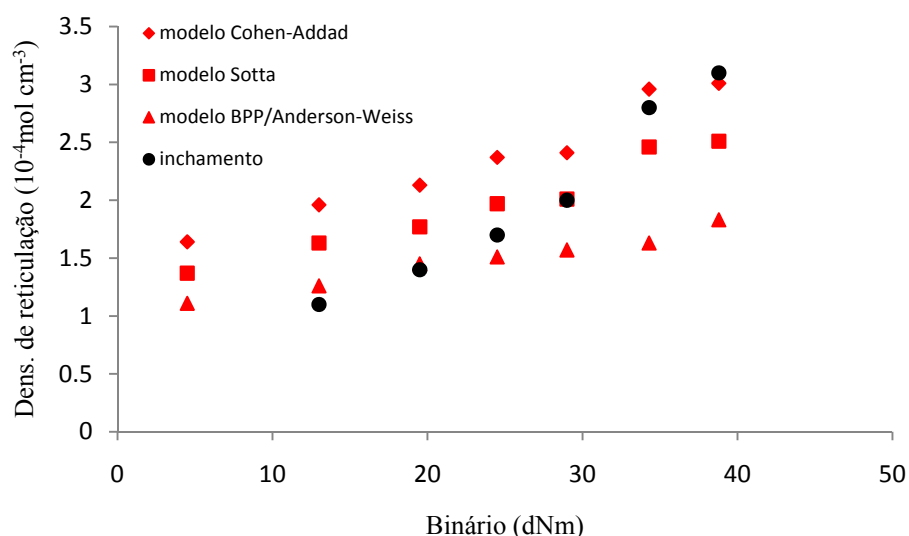


Figura 5-54 - Relação da densidade média de reticulação estimada por ensaios dinâmicos em corte e por relaxação transversal da magnetização do próton.

Este padrão de crescimento das estimativas realizadas com base nos resultados da RMN, só pode ser interpretado considerando uma forte contribuição dos entrelaçamentos bloqueados nas sub-cadeias para o decaimento transversal da magnetização.<sup>29</sup> Qualquer constrangimento topológico seja ele permanente ou temporário (por ex. entrelaçamento livre em sistemas não reticulados), contribui para a anisotropia dos movimentos das sub-cadeias de rede elastomérica e, ao contrário do que acontece nos ensaios mecânicos, não existe distinção entre sub-cadeias elasticamente activas ou inactivas porque o ensaio é realizado com a amostra em repouso. Neste contexto as reticulações químicas perdem algum protagonismo, sobretudo em materiais moderadamente reticulados como é o caso dos elastómeros, e em particular, de materiais elastoméricos obtidos a partir da NR, reconhecidamente a borracha virgem com comportamento mais elástico ou com mais nervo, devido aos abundantes entrelaçamentos das suas cadeias.<sup>2,5,20</sup> Sendo assim, nas amostras menos reticulados, tem-se estimativas de densidades médias de reticulação maiores quando efectuadas por RMN, porque a maioria dos entrelaçamentos bloqueados, com a possibilidade de difundirem ao longo das sub-cadeias, não contribuem para a resposta elástica das cadeias de uma forma tão determinante, mas contam como impedimentos topológicos aos livres movimentos das sub-cadeias. Para as mais reticuladas, as maiores estimativas são aquelas obtidas por ensaios mecânicos porque a densidade de reticulações químicas faz diminuir a possibilidade de difusão dos entrelaçamentos conferindo-lhes características de reticulações físicas permanentes, sendo que a densidade de reticulação média estimada é a soma das reticulações físicas e químicas.

## 5.6 $^2\text{H}$ RMN

A determinação da densidade de reticulação por  $^2\text{H}$  RMN pôs como primeira dificuldade a medição do afastamento dos picos do dobleto, em Hz. Se em muitos casos a forma e a resolução das bandas não oferecia grandes dificuldades, noutros não era evidente a presença de um ou dois picos ou qual a frequência que deveria ser atribuída ao pico da banda. Nesses casos recorreu-se à desconvolução do espectro, aparecendo as bandas resultantes a verde ou a vermelho. A diferença na cor resulta apenas do facto do software utilizado, *Nuts-NMR Utility Transform Software (Build 6002)*, marcar a vermelho a última banda a ser definida no processo de desconvolução.

As figuras seguintes mostram todos os espectros obtidos, para as quatro amostras estudadas, NR2, NR3, NR4 e NR5. Para as três primeiras amostras o dobleto,  $\Delta_{v2}$ , só se tornava visível a partir de  $\lambda=1.5$ , para a amostra NR5 a definição do dobleto aparece a  $\lambda=1.3$ .

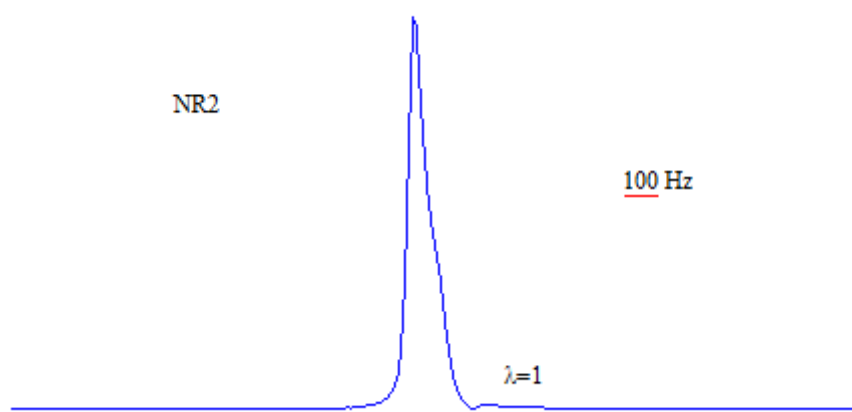


Figura 5-55 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR2 em repouso.

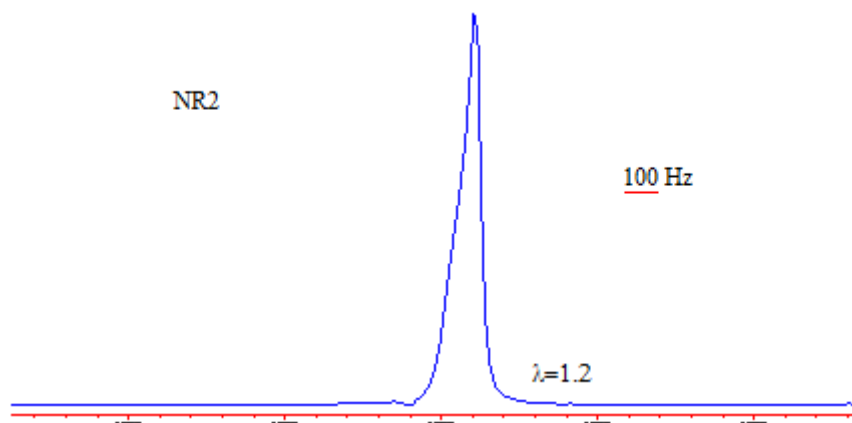


Figura 5-56 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR2 após a rotação de  $90^\circ$  das duas amarras.



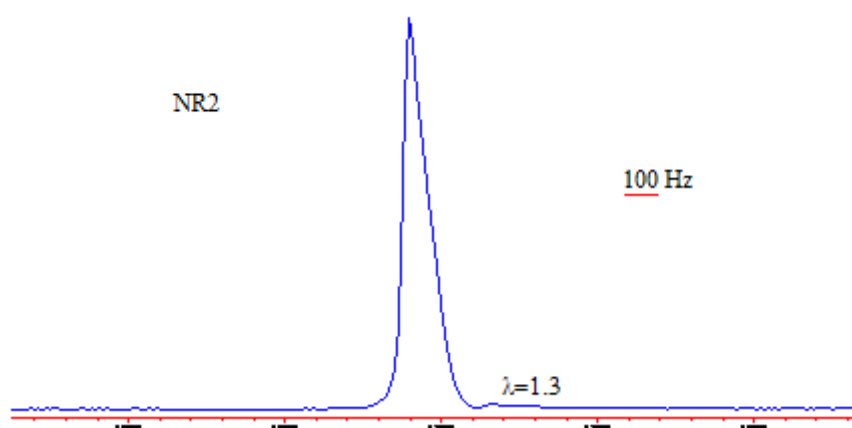


Figura 5-57 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR2 por rotação das amarras em  $180^\circ$ . Observa-se um ligeiro aumento da largura da banda a meia altura em relação aos espectros anteriores de  $\cong 5$  Hz.

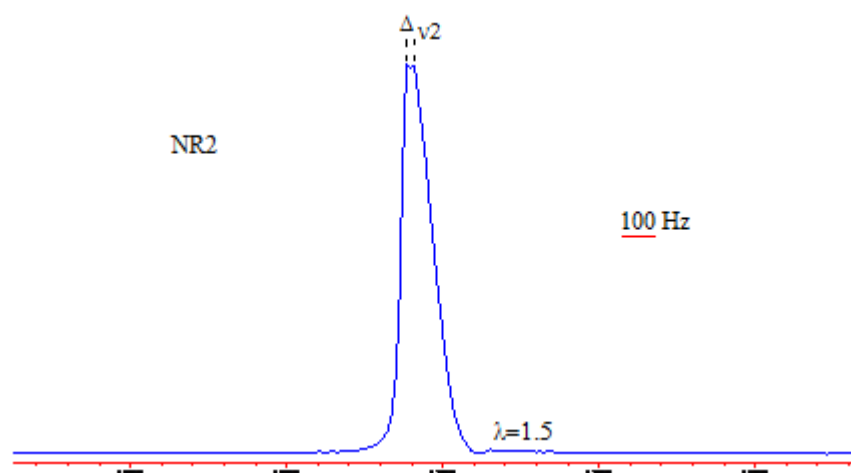


Figura 5-58 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR2 por rotação das amarras em  $270^\circ$ . Aparecimento do dobleto, embora com uma resolução muito pobre, é notório a existência de dois picos.

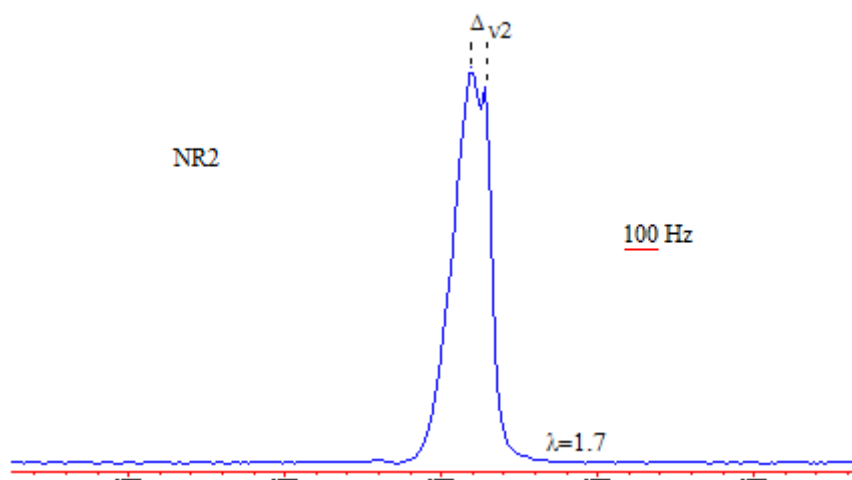


Figura 5-59 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR2 por rotação das amarras em  $360^\circ$ . A separação dos picos do dobleto torna-se evidente.

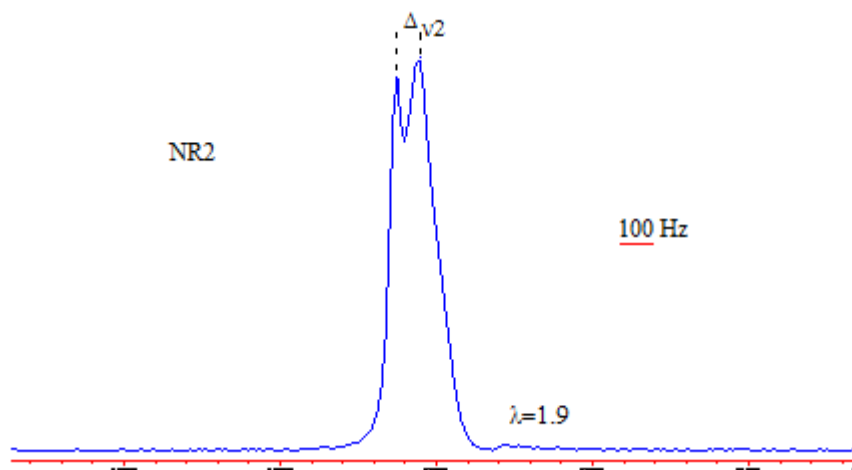


Figura 5-60 - Com o aumento de deformação a separação dos picos vai aumentando e a resolução do dobleto vai melhorando. Para a amostra NR2, com  $\lambda = 1.9$ , os indícios experimentais da existência do segundo dobleto são ainda muito ténues.

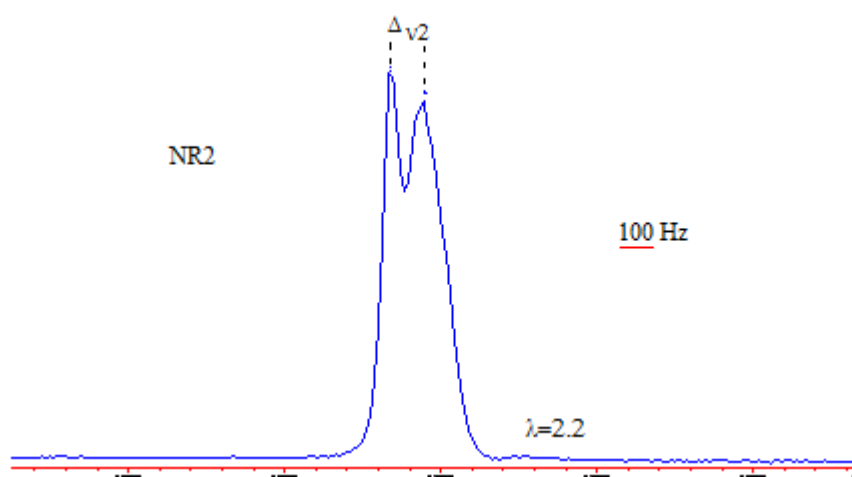


Figura 5-61 – Com  $\lambda = 2.2$ , a forma da banda do lado direito começa a dar os primeiros indícios que pode ser composta pela sobreposição de dois picos, enquanto a banda da esquerda não se observa alterações evidentes para além do aumento da resolução e da separação em relação à outra banda.

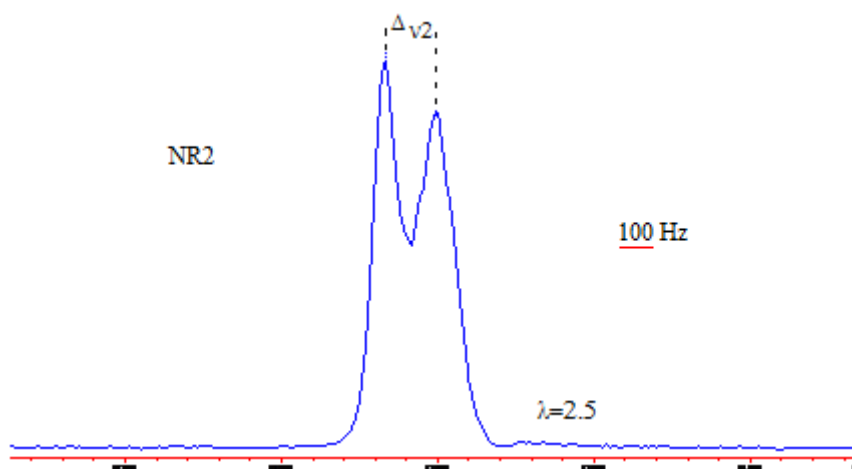


Figura 5-62 – A melhoria da resolução do dobleto torna as duas bandas mais simétricas. A evidência da sobreposição de picos na banda da direita é agora mais evidente.

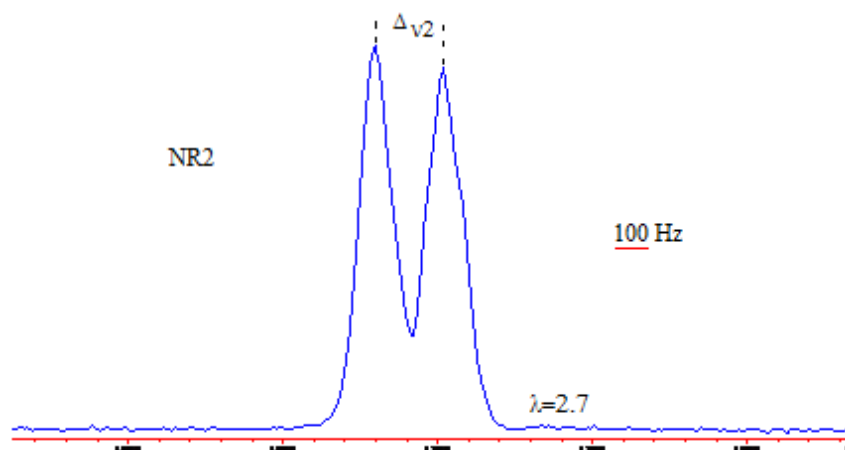


Figura 5-63 – Com  $\lambda = 2.7$  o dobleto está quase completamente separado. Na banda da direita encontra-se mais deformada, enquanto na banda esquerda não se observa alterações de forma.

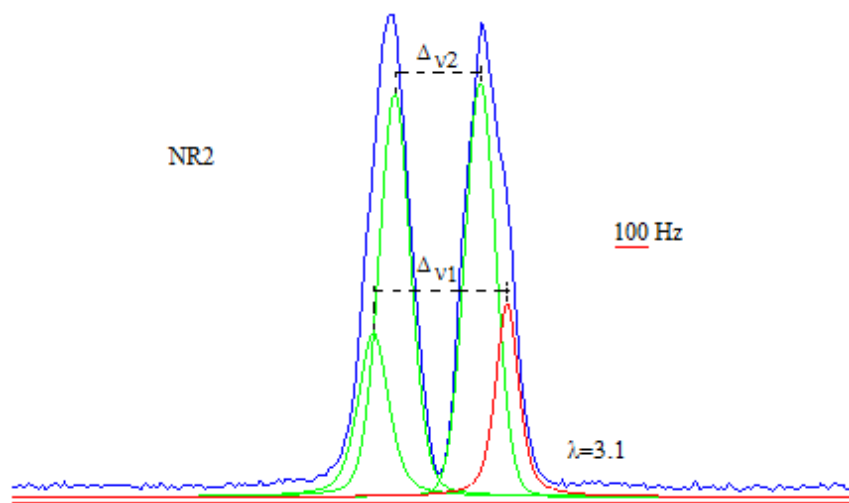


Figura 5-64 – Com  $\lambda = 3.1$  a amostra NR2, obriga agora a sonda molecular a um ordenamento orientacional tal que o aparecem os primeiros indícios do segundo dobleto nas duas bandas. Na banda direita a deformação torna-se mais vincada, a banda esquerda aparece agora deformada pela sobreposição dos dois picos.

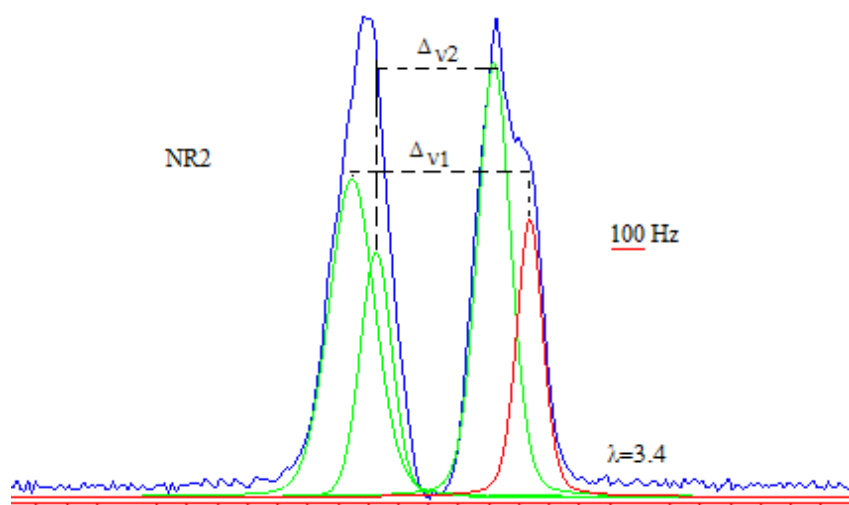


Figura 5-65 – A separação do primeiro dobleto é agora completa. Na banda esquerda a forma continua a alterar-se enquanto na banda direita torna-se evidente a formação de um segundo pico.

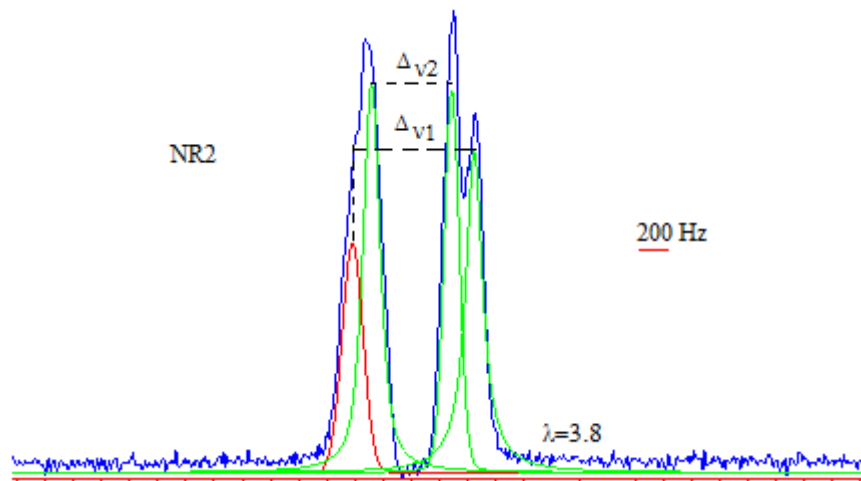


Figura 5-66 – Com  $\lambda = 3.8$  observa-se finalmente o aparecimento das bandas referentes ao segundo dobleto. Na banda direita é evidente a formação de um segundo pico, enquanto à esquerda observa-se a deformação da banda com um ombro bem vincado a 2/3 da altura.

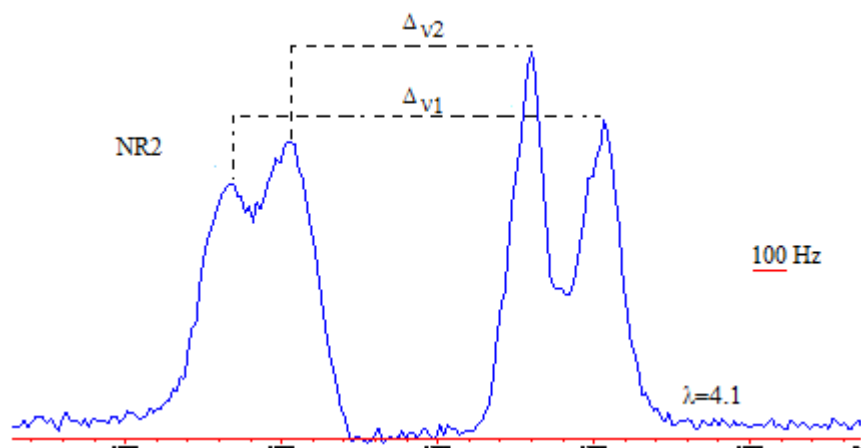


Figura 5-67 – Finalmente os dois dobletos aparecem resolvidos, com uma deformação de  $\lambda = 4.1$ .

A deformação máxima atingida para a amostra NR2,  $\lambda = 4.1$ , e NR3,  $\lambda = 3.8$ , não correspondem à fractura dos provetes mas ao facto de o motor passo a passo utilizados não ter força suficiente para continuar as experiências. As observações realizadas para a amostra NR3 mostram que as alterações nas formas das bandas, com o aumento da deformação, são mais simétricas que na amostra NR2, provavelmente fruto de uma maior homogeneidade da amostra.

Tal como seria de esperar, a definição dos dois dobletos aparece a menores deformações,  $\lambda = 3.1$ , em virtude do aumento da densidade de reticulação implicar um maior alinhamento da subcadeias a menores deformações. O mesmo não se observa para o primeiro dobleto, que tal como na amostra NR2 só aparece com  $\lambda = 1.5$ .

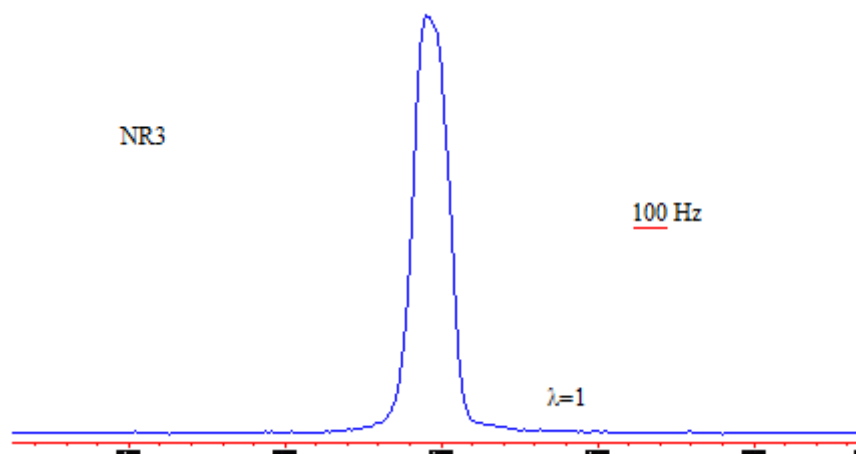


Figura 5-68 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR3 em repouso.

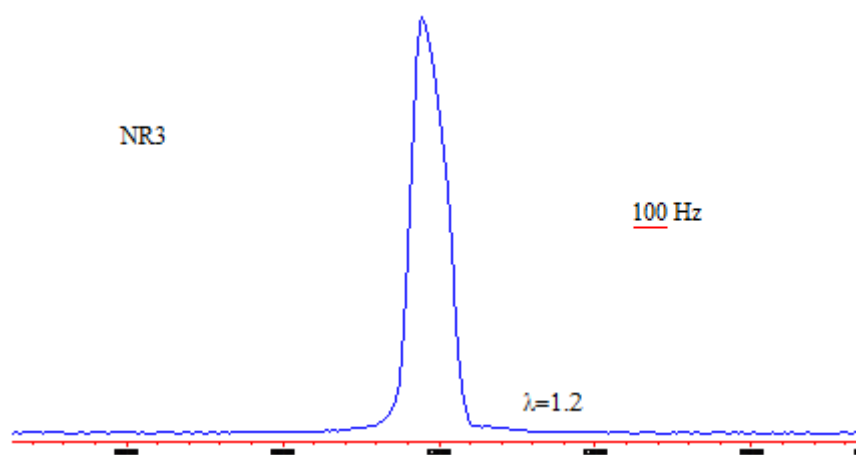


Figura 5-69 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR3 após a rotação de 90° das duas amarras. Observa-se um ligeiro aumento da largura da banda a meia altura de 126 para 134 Hz.

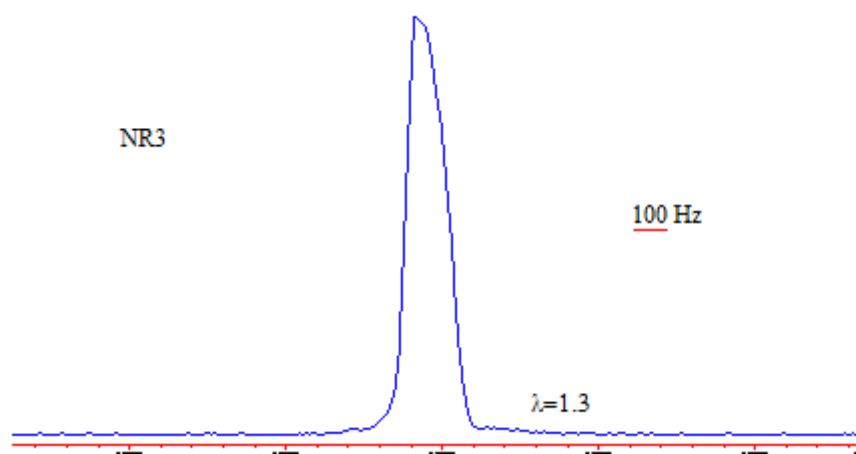


Figura 5-70 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR3 por rotação das amarras em 180°. Observa-se que a largura a meia altura da banda, 142 Hz, aumentou proporcionalmente à deformação.

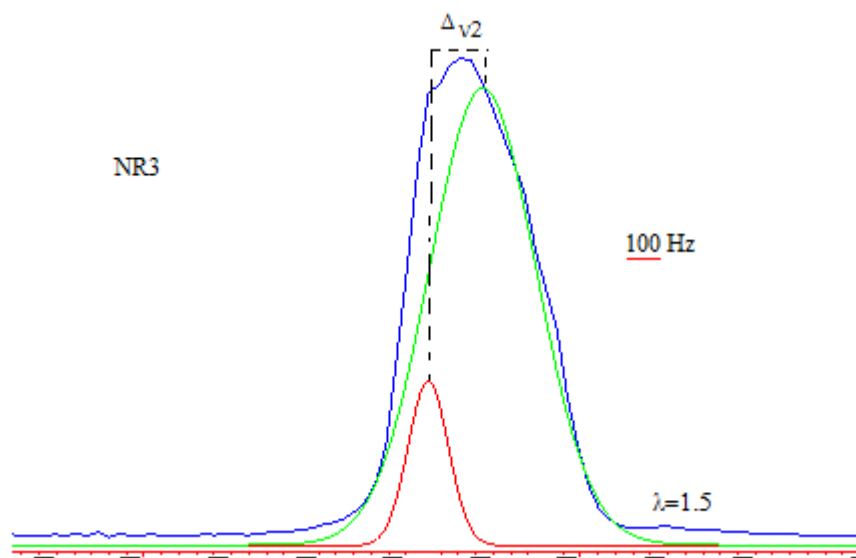


Figura 5-71 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR3 por rotação das amarras em 270°. Aparecimento do dobleto, embora com uma resolução muito pobre, a existência dos dois picos esperados não é evidente.

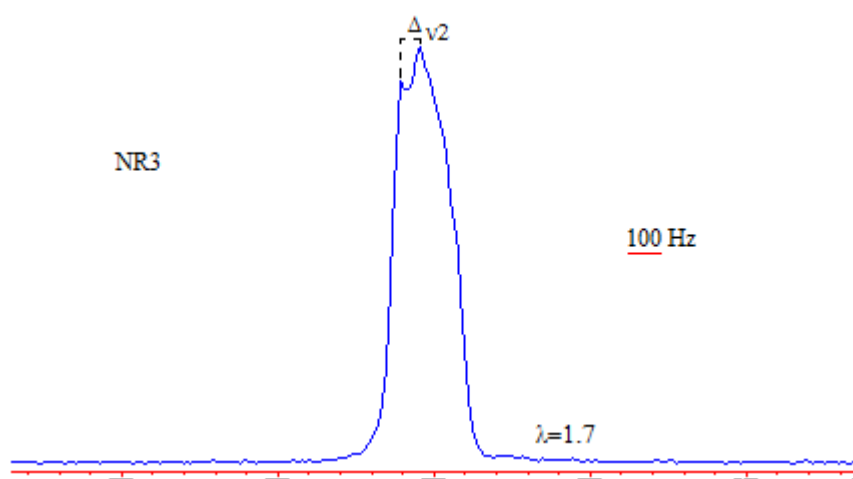


Figura 5-72 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR3 por rotação das amarras em 360°. A separação dos picos do dobleto torna-se mais evidente.

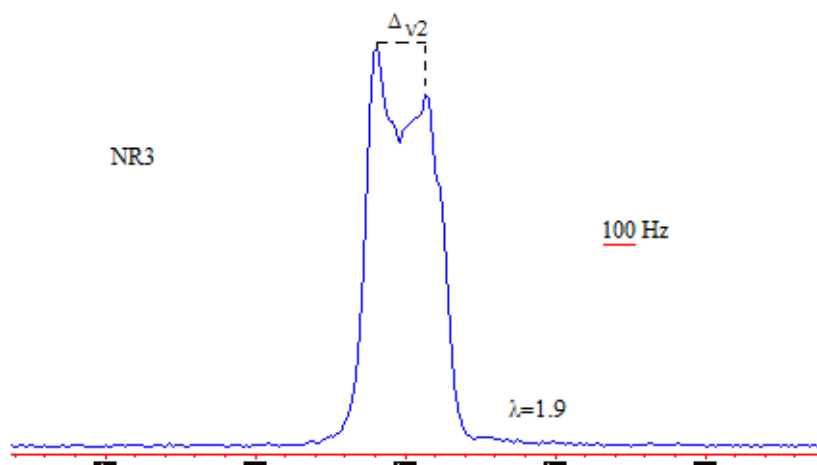


Figura 5-73 - Com o aumento de deformação a separação dos picos vai aumentando e a resolução do dobleto vai melhorando. Para a amostra NR3, com  $\lambda = 1.9$ , os indícios experimentais da existência do segundo dobleto aparecem com a variação da forma da banda direita.

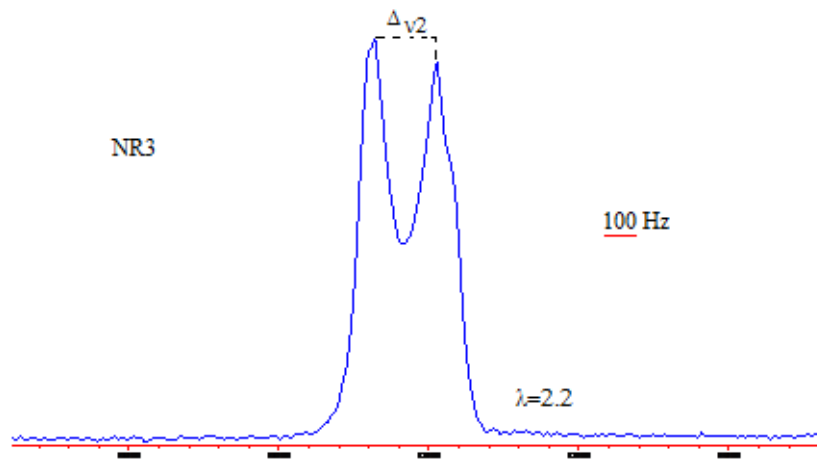


Figura 5-74 – Com  $\lambda=2.2$ , na forma da banda do lado direito é notório a existência de um ombro que pressupõe a existência de sobreposição de dois picos, enquanto a banda da esquerda não se observa alterações evidentes para além do aumento da resolução e da separação em relação à outra banda.

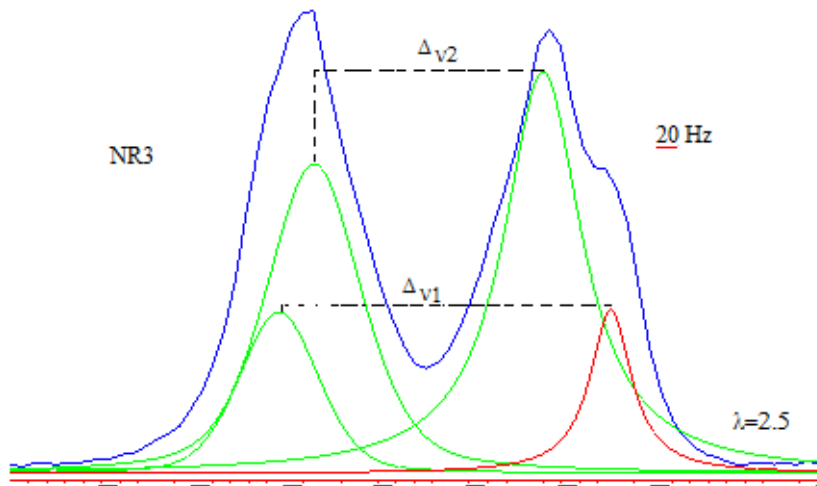


Figura 5-75 – A melhoria da resolução do dobleto torna as duas bandas mais simétricas. É evidente agora a existência da sobreposição de dois picos na banda direita, enquanto se observa já um efeito semelhante na banda esquerda.

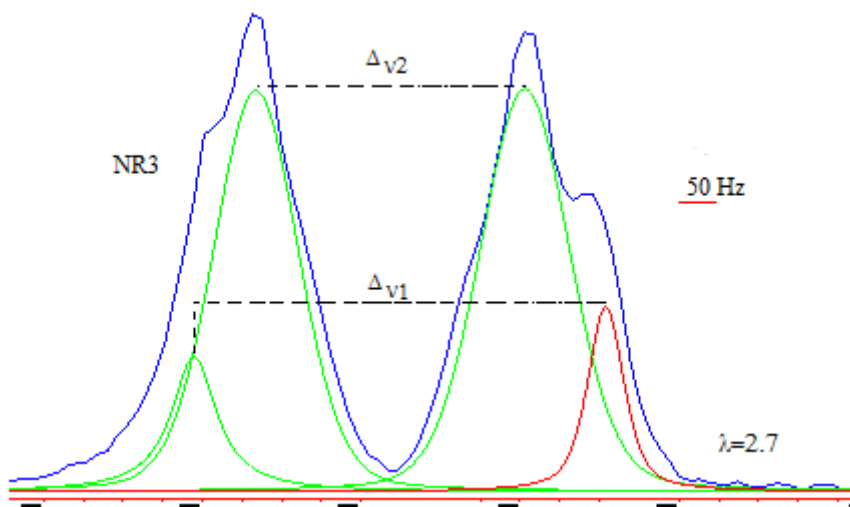


Figura 5-76 – Com  $\lambda = 2.7$  o primeiro dobleto está praticamente separado. Na banda da direita encontra-se já razoavelmente definido um segundo pico, e na banda esquerda as alterações de forma são inequívocas da existência de uma sobreposição de picos.

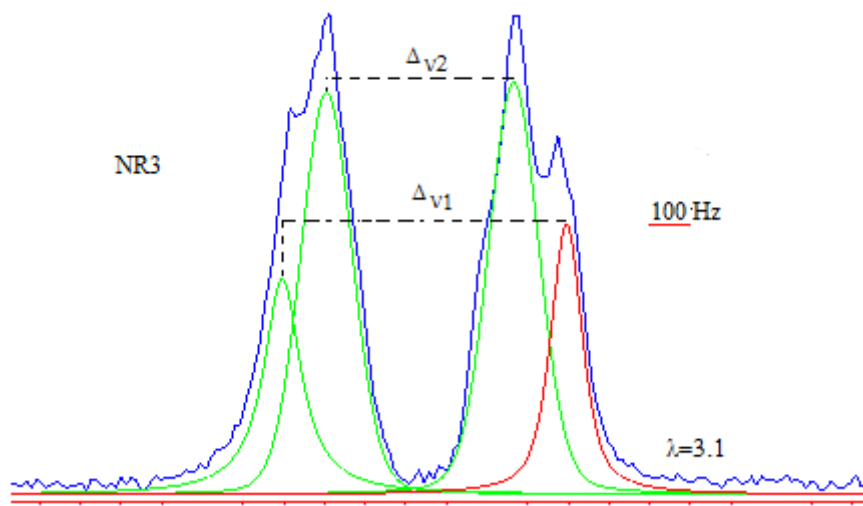


Figura 5-77 – Com  $\lambda = 3.1$  o ordenamento orientacional é suficiente para que o do segundo dobleto apareça já razoavelmente definido. Na banda direita o segundo pico é bem evidente, a banda esquerda aparece agora também um outro pico, com muito menor resolução mas a suficiente para ser evidente.

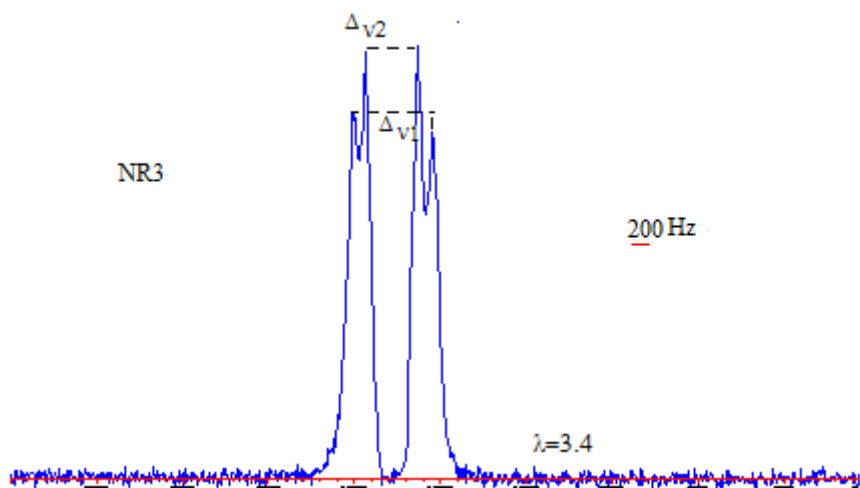


Figura 5-78 – A existência dos dois dobletos é agora bem visível. O primeiro dobleto encontra-se já completamente separado.

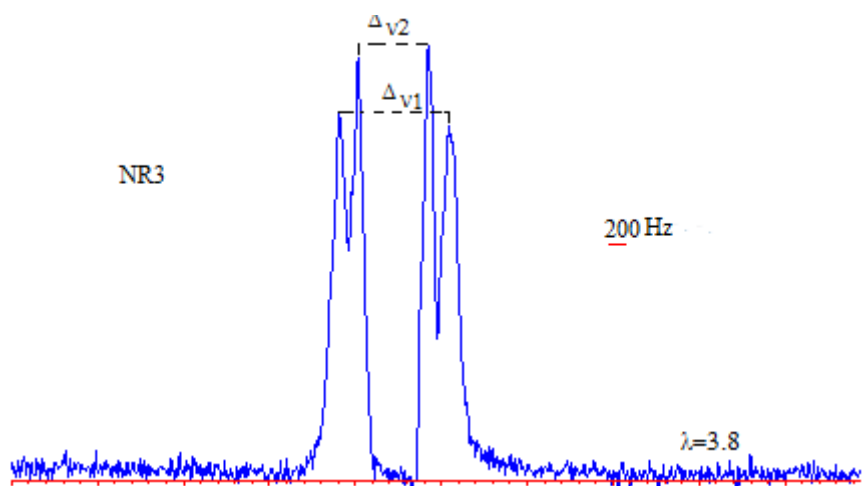


Figura 5-79 – Com a deformação máxima alcançada nesta experiência aparecem já os dois dobletos bem resolvidos.



As amostras NR4 e NR5 atingiram a deformação máxima a  $\lambda=2.2$ , por fractura do material, mas foi o suficiente para induzir o ordenamento direccionado do 1,2-diclorobenzeno deuterado, necessário à resolução dos dois dobletos. Na amostra NR4 os dois dobletos aparecem bem evidentes no limite da deformação, enquanto na amostra NR5, devido ao aumento da densidade de reticulação, o ordenamento direccionado já se torna elevado a menores deformações, aparecendo os dois dobletos suficientemente resolvidos com uma deformação de  $\lambda=1.9$ . Pelas mesmas razões o primeiro dobleto,  $\Delta_{v2}$ , na amostra NR5 aparece resolvido a uma deformação menor que as das amostras anteriores, isto é a  $\lambda=1.3$ .

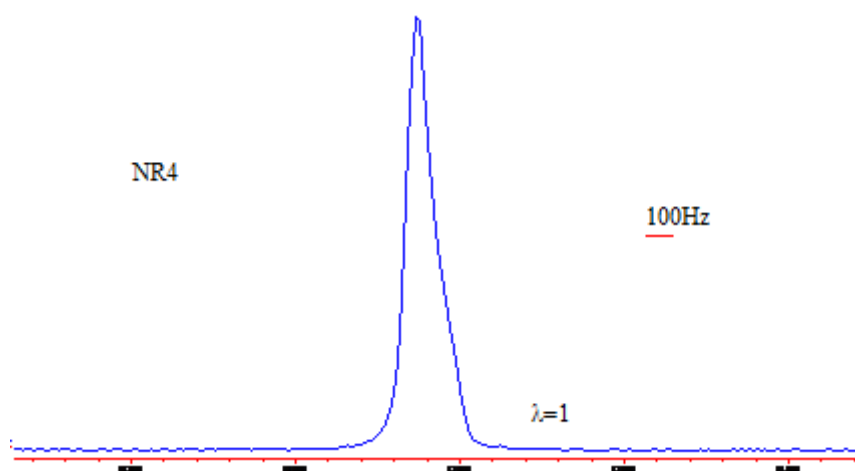


Figura 5-80 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR4 em repouso.

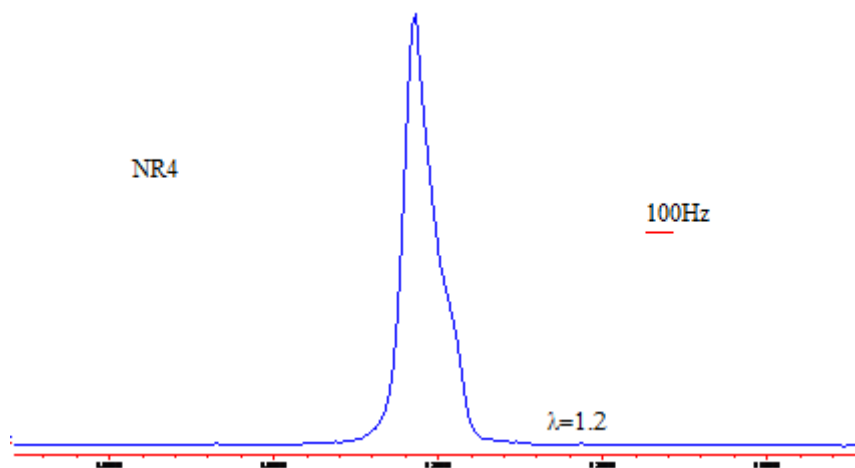


Figura 5-81 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR4 após a rotação em 90° das duas amarras. Observa-se uma ligeira deformação da banda.

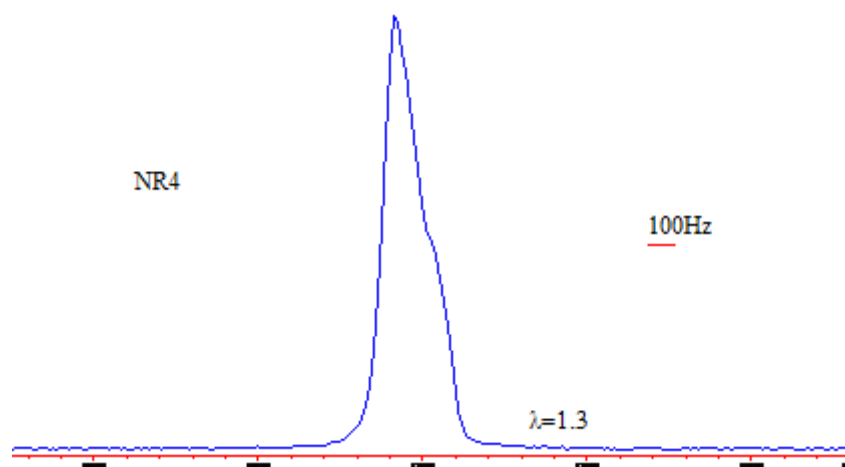


Figura 5-82 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR4 por rotação das amarras em 180°. Observa-se que a deformação da banda torna-se mais vincada.

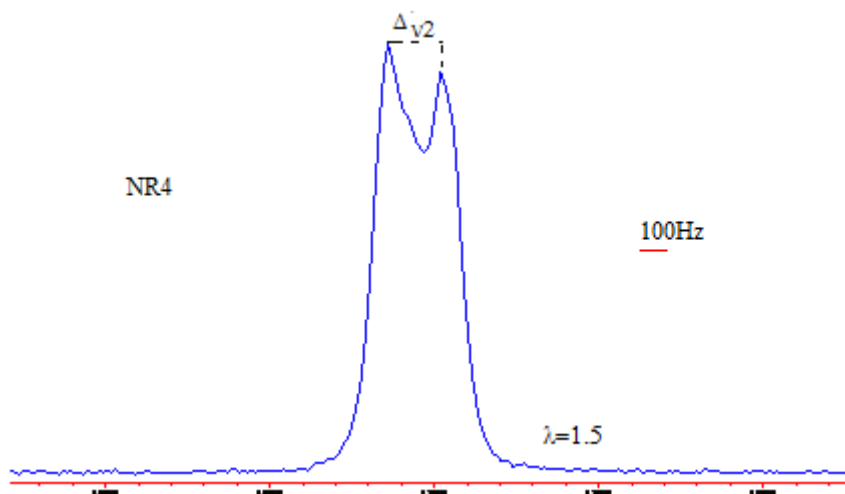


Figura 5-83 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR4 por rotação das amarras em 270°. Aparecimento do dobleto muito melhor definido que nas duas amostras anteriores.

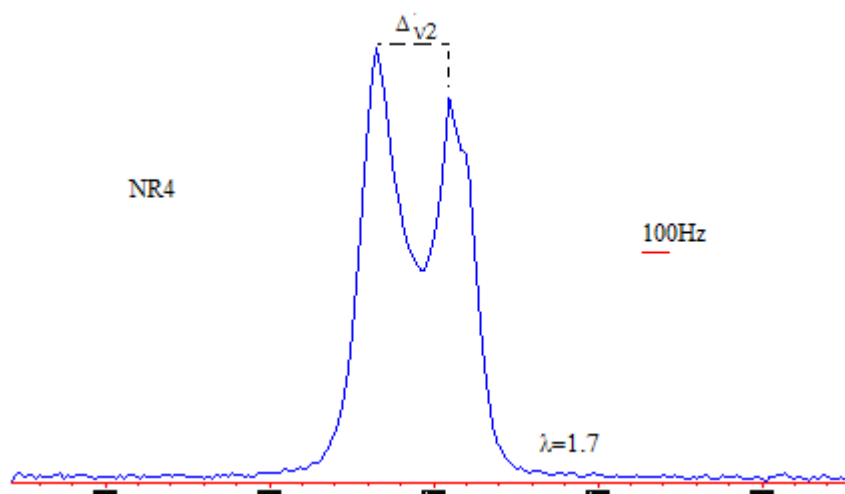


Figura 5-84 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR4 por rotação das amarras em 360°. O afastamento dos picos do dobleto é evidente, observa-se já uma alteração da forma da banda da direita.

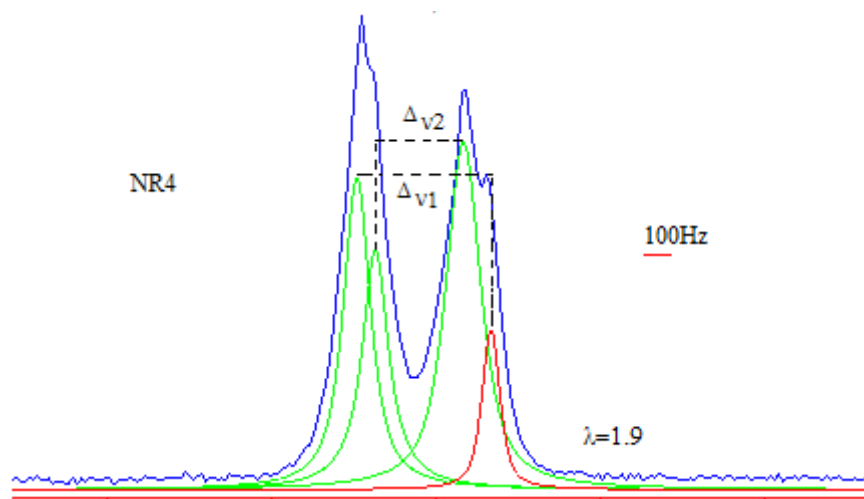


Figura 5-85 – Com  $\lambda = 1.9$ , a banda da direita já exibe o pico, embora mal resolvido, referente ao segundo dobleto, a banda da esquerda mostra uma deformação acentuada.

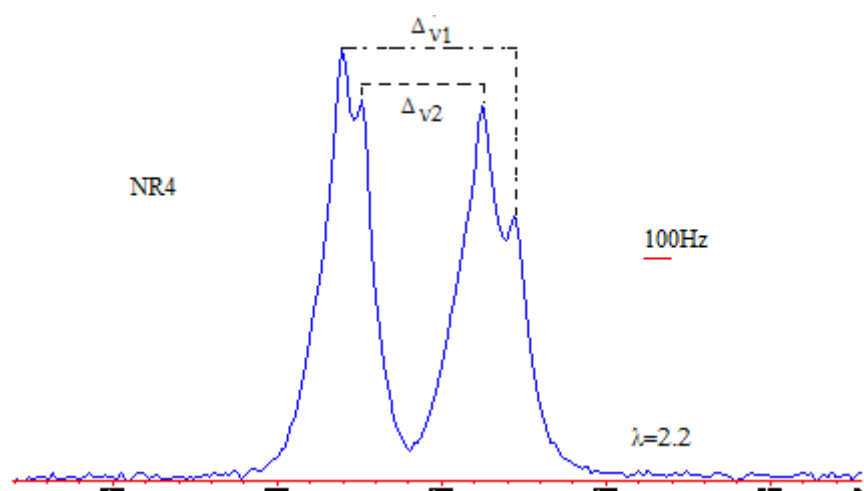


Figura 5-86 – Com  $\lambda=2.2$  o ordenamento orientacional é suficiente para que o do segundo dobleto apareça já razoavelmente definido.

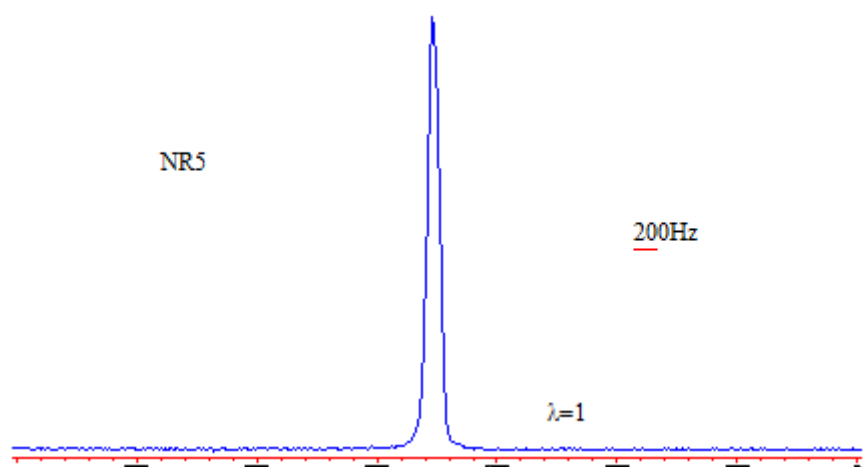


Figura 5-87 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR5 em repouso.

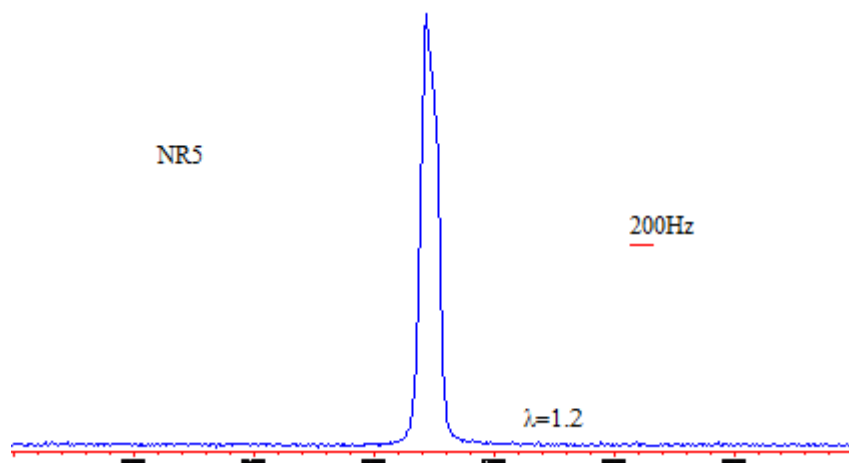


Figura 5-88 – Espectro da sonda molecular com a amostra NR5 após a rotação em 90° das duas amarras. Observa-se uma ligeira deformação da banda.

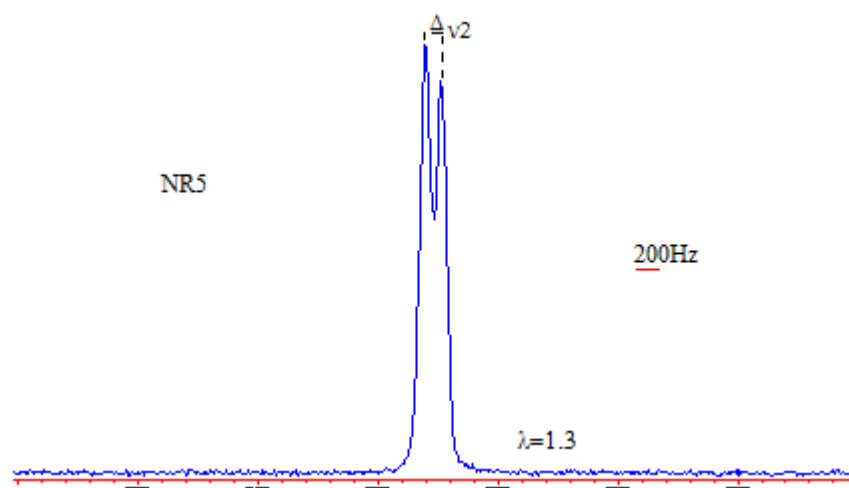


Figura 5-89 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR5 por rotação das amarras em 1800°. Aparecimento do dobleto muito bem definido a uma deformação menor que em qualquer uma das outras amostras.

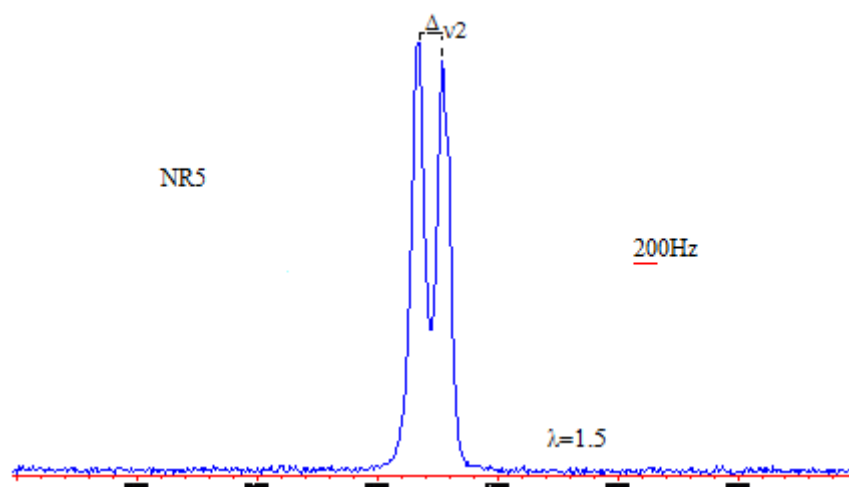


Figura 5-90 - Espectro da sonda molecular após estiramento da amostra NR5 por rotação das amarras em 270°. A resolução do primeiro dobleto é nitidamente mais rápida que nas amostras anteriores.

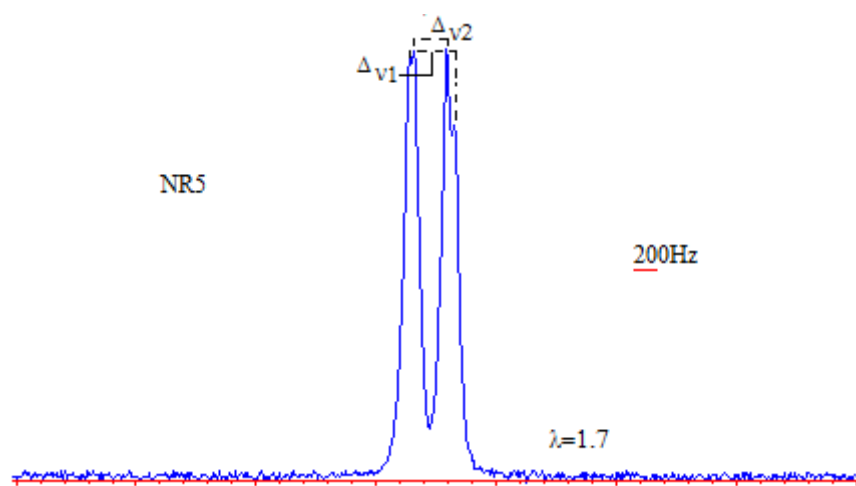


Figura 5-91 - Espectro da sonda após estiramento da amostra NR5 por rotação das amarras em  $360^\circ$ . O primeiro dobleto encontra-se praticamente resolvido e são já notórios os picos referentes ao segundo dobleto.

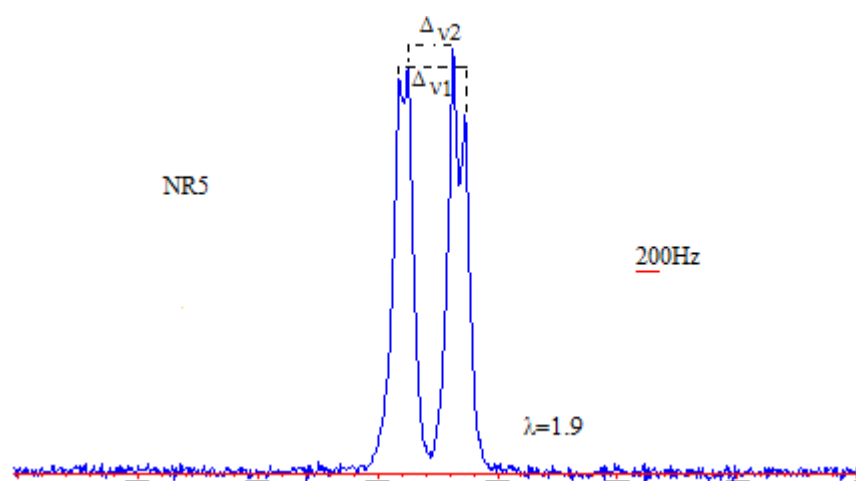


Figura 5-92 – Os picos referentes aos dois dobletos, com uma razão de deformação de apenas 1.9, são evidentes.

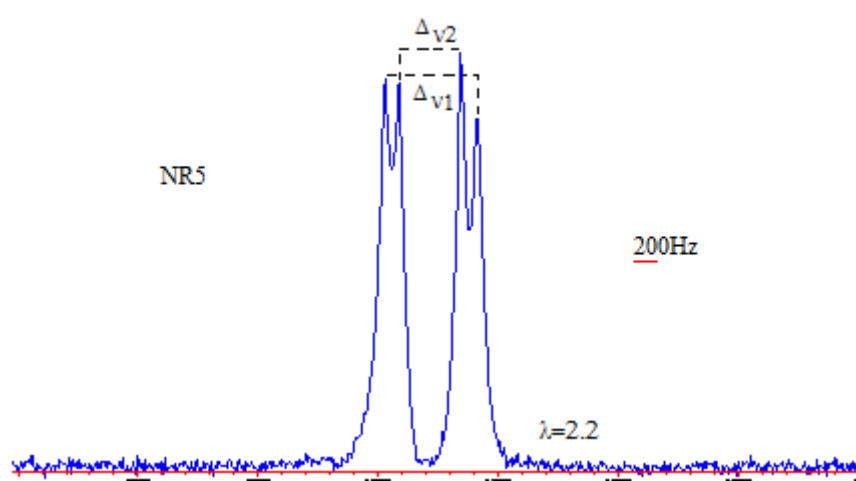


Figura 5-93 – No limite da deformação os picos do segundo dobleto apresentam uma resolução maior sendo evidente o afastamento dos picos dos dois dobletos.

### 5.6.1 Cálculo da densidade de reticulação

Para estimar a densidade de reticulação a partir da separação quadrupolar em função da deformação recorreu-se ao modelo de Deloche e Sotta e às expressões dele derivadas Eq. 3.15, Eq. 3.16 e Eq. 3.17.

Antes efectuar qualquer cálculo com base naquele modelo, foi necessário representar  $\Delta_{v2}$  em função da razão de deformação expressa em  $\lambda^2 - \lambda^{-1}$ , e verificar se a relação era linear, tal como prevê a Eq. 3.16.<sup>50,77</sup> A Figura 5-94 mostra que a relação só é linear na zona das pequenas deformações para as amostras NR2 e NR3, isto é para  $\lambda \leq 2.5$ . Para as amostras NR4 e NR5 este limite incluía a totalidade dos pontos experimentais já que a rotura do material ocorreu pouco acima desse limite.

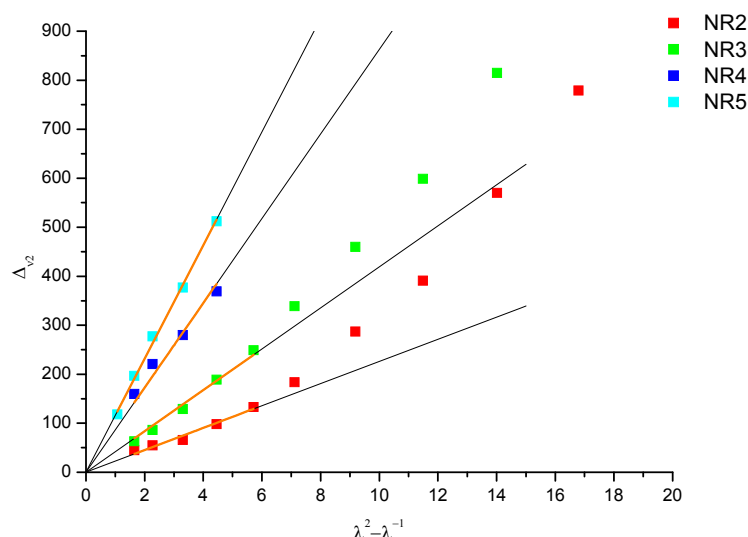


Figura 5-94 – Afastamento dos picos do primeiro dobreto,  $\Delta_{v2}$ , em função da razão de deformação. A preto a regressão linear realizada apenas para os pontos compreendidos no intervalo  $1.3 \leq \lambda \leq 2.5$ , passando na origem. A linha a laranja sobreposta corresponde ao ajuste da aos pontos experimentais compreendidos naquele intervalo.

Este resultado, para as amostras menos reticuladas, é interessante já que pensando em termos macroscópicos, e por analogia com os ensaios mecânicos de tracção uniaxial, este resultado seria perfeitamente expectável, devido ao já referido auto-reforço por cristalização parcial dos vulcanizados de NR, induzido pelo alinhamento das cadeias nas grandes deformações, e que leva ao aumento rápido do módulo antes da rotura, actuando deste modo como pontos de reticulação física. Seria portanto de considerar que efeitos do tipo cristalização ou interacções pseudo-nemáticas nas sub-cadeias trouxesse uma maior ordem orientacional nas moléculas livres do 1,2-diclorobenzene deuterado, já que actuando como ligações reticulares obrigariam também as cadeias a uma maior

orientação na direcção da força de tracção. Contudo resultados apresentados por Hedden,<sup>161</sup> Valić<sup>64</sup> e Rault<sup>78</sup> e respectivos colaboradores, relatam uma situação inversa, observam uma atenuação do crescimento da separação quadrupolar em função da deformação com o início da cristalização. Esta discrepância nos resultados é provavelmente devido ao modo como as experiências são realizadas e, sobretudo, à forma como é efectuada a deformação no material. O dispositivo de tracção utilizado neste trabalho permite simular um ensaio de tracção uniaxial mecânico dentro do espectrómetro, realizando as observações de RMN quase em tempo real, sempre no mesmo provete e no mesmo local do provete, a uma velocidade de deformação uniforme. Nos trabalhos atrás referenciados, com excepção de Rault que não especifica o dispositivo utilizado, não é possível alterar a deformação de modo contínuo, sendo necessário retirar o provete de dentro do espectrómetro para variar a razão de deformação, sendo depois necessário repetir toda uma série de procedimentos antes de realizar nova observação. Nestas experiências, a observação de RMN é realizada já com o material em relaxação e até provavelmente numa fase de equilíbrio, o que não acontece neste estudo, onde o que se pretendia medir era a resposta elástica imediata das sub-cadeias do material.

Assim sendo, para a estimativa da densidade de reticulação utilizaram-se apenas os cinco primeiros pontos, com excepção da amostra NR4, com apenas quatro pontos. Na figura anterior os segmentos de recta a preto são o resultado de uma regressão linear aplicada e esses pontos de cada uma das amostras. O segmento laranja corresponde ao ajustamento do modelo expresso pela Eq. 3.16, aos referidos pontos experimentais utilizando  $u$  e  $n_e$  como parâmetros ajustáveis.

A regressão linear teve como objectivo confirmar a linearidade dos pontos experimentais de modo a averiguar a possibilidade de utilização do modelo. Os coeficientes de correlação,  $R^2$ , dos quatro segmentos de recta foram de 0.994 para NR2, 0.987 para NR3, 0.994 para NR4 e 0.999 para NR5.

Para o ajustamento do modelo aos pontos experimentais foi utilizada a seguinte metodologia:

1. Calculou-se o parâmetro de ordem orientacional,  $S$ , a partir da Eq. 3.15, utilizando o valor de  $X = 190$  kHz,<sup>159</sup>  $\alpha = 30^\circ$ ,  $\Omega = 90^\circ$  (ver Figura 3-22, página 57, e Figura 5-95), e  $\Delta_{v2}$  medido para cada uma das amostras para uma deformação  $\lambda = 1.9$ . A escolha desta razão de deformação deve-se ao facto de ser intermédia, entre as comuns a todas as amostras, e para a qual a separação do dobleto pode ser medida directamente sem o recurso da desconvolução das bandas com excepção da amostra NR4.

2. O ajustamento aos pontos experimentais foi efectuado atribuindo valores fixos ao parâmetro  $N_e$ , a partir dos valores estimados por  $^1\text{H}$  RMN, e fazer o ajustamento de  $u$  utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt (*Origin Pro 8*).
3. Os valores de  $N_e$  e  $u$  estimados eram substituídos na Eq. 3.17, e determinava-se o parâmetro de ordem orientacional por esta via. Os passos 2 e 3 eram repetidos até que o valor de  $S$  calculado coincidissem ou se aproximasse ao valor de  $S$  calculado no passo 1.

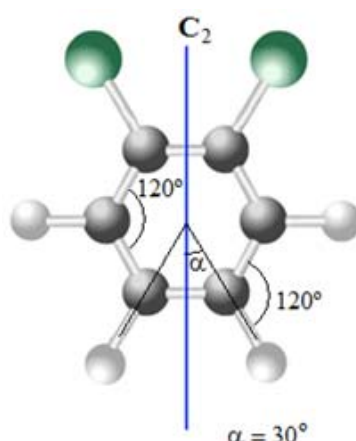


Figura 5-95 – Definição do ângulo  $\alpha$  na molécula de 1,2-diclorobenzeno- $d_4$ , definido pelo eixo da interacção quadrupolar ao longo da ligação carbono-deutério e pelo eixo de simetria  $C_2$ .

A Tabela 5.13 resume os resultados estimados nesta experiência. Para distinguir o parâmetro  $S$  calculado através da Eq. 3.15, nesta tabela será simbolizado por  $S_C$ .

Tabela 5.13 – Resultados dos parâmetros estimados na experiência de  $^2\text{H}$  RMN.

	NR2	NR3	NR4	NR5
$S_C$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$21.3 \cdot 10^{-4}$	$28.7 \cdot 10^{-4}$
$N_e$	97	84	76	57
$u$	0.05	0.08	0.1	0.1
Erro associado	0.002	0.002	0.005	0.001
$S$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$21.7 \cdot 10^{-4}$	$28.9 \cdot 10^{-4}$

Estimado o parâmetro  $n_e$ , o cálculo da massa molar média,  $M_c$ , e da densidade média de reticulação,  $N$ , fez-se exactamente do mesmo modo daquele efectuado para o modelo Sotta nas experiências de  $^1\text{H}$  RMN. A Tabela 5.14 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.14 – Massa molar e densidade média de reticulação estimadas por  $^2\text{H}$  RMN.

	NR2	NR3	NR4	NR5
$M_c$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	7321.6	6340.3	5736.5	4302.4
$N$ ( $10^{-4} \text{mol cm}^{-3}$ )	1.3	1.5	1.6	2.2



### 5.6.2 Discussão dos resultados

Os resultados obtidos nesta experiência foram obtidos assumindo que o ordenamento direccional das moléculas de 1,2-diclorobenzeno deuterado seria uma boa medida do ordenamento orientacional das sub-cadeias da rede. Toriumi e colaboradores<sup>159</sup> admitem a existência de pequenas variações, mas que não modificam significativamente os resultados das medidas, mostrando a mesma dependência da deformação, podendo por isso ser utilizadas moléculas livres como sondas para medir a ordem orientacional das sub-cadeias. Por outro lado Jacobi e colaboradores<sup>84,85</sup> admitem que para sondas moleculares com estrutura química semelhante às cadeias poliméricas, o que não é o caso em discussão, e em concentrações diluídas, o ordenamento orientacional é o mesmo das cadeias da rede, hipótese igualmente assumida por Sotta.<sup>63</sup>

O valor do parâmetro  $u$  que caracteriza as interações das sub-cadeias é relativamente baixo em relação aos valores publicados para o polidimetilsiloxano,<sup>63</sup> no entanto a NR é um polímero de massa molar substancialmente maior, cujas cadeias exibem uma flexibilidade que permite que os elastómeros deste polímero exibam propriedades mecânicas acima de quaisquer outros produzidos a partir de borrachas sintéticas, tornando a NR a borracha mais utilizada em aplicações onde o desempenho mecânico seja a principal finalidade.<sup>2,5,7,20,87,88</sup> Refira-se no entanto, que os valores estimados para as amostras mais reticuladas, embora significativamente menores, são já da mesma ordem de grandeza que os resultados publicados para o PDMS.

O parâmetro de ordem orientacional,  $S$ , aumenta com a densidade de reticulação, tal como seria de esperar, já que à medida que as sub-cadeias se vão tornado mais pequenas à custa das ligações de reticulação, vão perdendo a sua liberdade conformacional devido aos constrangimentos topológicos aos movimentos moleculares, tornando mais imediata a sua orientação na direcção da força de tracção a que o material está submetido.

A Figura 5-96 apresenta os resultados da estimativa da densidade de reticulação dos elastómeros de NR, por relaxação da magnetização do protão,  $^1\text{H}$  RMN, através da aplicação dos três modelos discutidos, e os resultados da mesma estimativa por separação quadrupolar do deutério induzida por deformação uniaxial dos mesmos elastómeros,  $^2\text{H}$  RMN, através da aplicação do modelo de Deloche e Sotta. Para as amostras menos reticuladas, NR2, NR3 e NR4, os resultados da  $^2\text{H}$  RMN e  $^1\text{H}$  RMN com o modelo BPP/Anderson-Weiss são muito semelhantes, mas é perceptível a existência de um afastamento contínuo à medida que a densidade de reticulação aumenta, que culmina numa divergência apreciável para a amostra NR5, a mais reticulada das amostras testadas na experiência de  $^2\text{H}$  RMN.

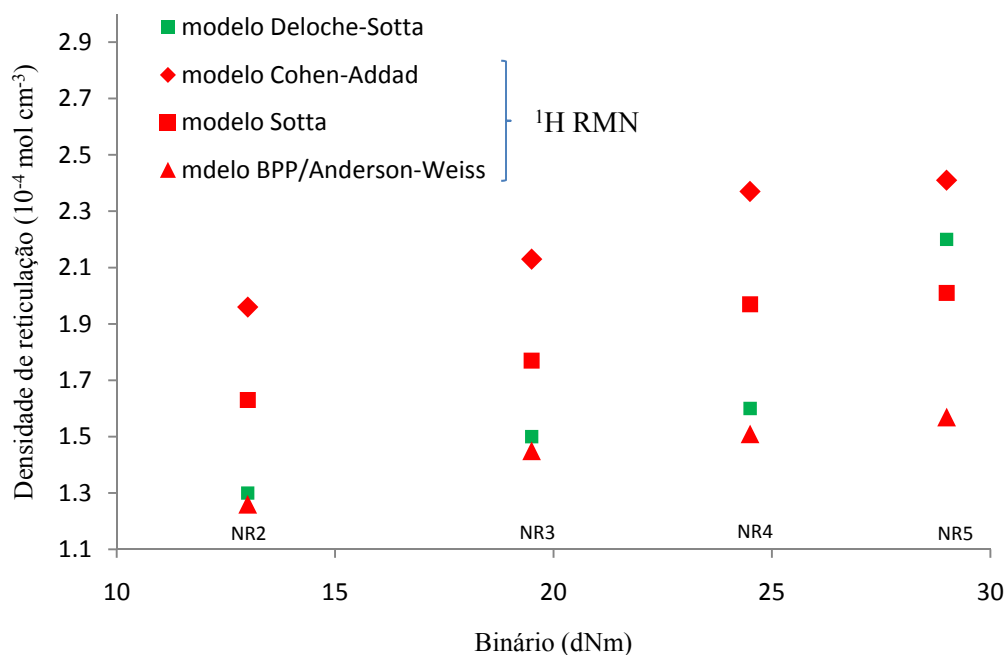


Figura 5-96 – Correlação entre os resultados obtidos com a experiência de  $^1\text{H}$  RMN e  $^2\text{H}$  RMN.

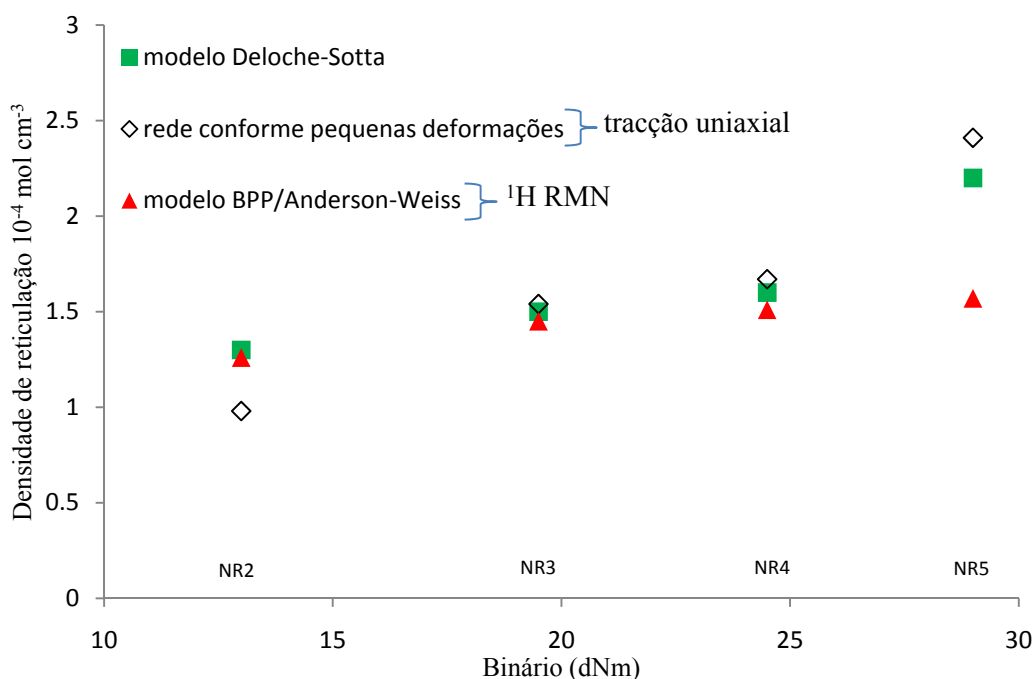


Figura 5-97 – Correlação entre os resultados obtidos por aplicação do modelo da rede conforme aplicado às curvas de tensão-deformação do ensaio de tracção uniaxial (ensaio mecânico), e o mesmo tipo de ensaio monitorizado pela interacção quadrupolar ( $^2\text{H}$  RMN).

Contudo, quando se comparam os resultados estimados por  $^2\text{H}$  RMN e os estimados pelo modelo da rede conforme aplicado às curvas de tensão deformação, observa-se o mesmo comportamento. Na Figura 5-97, é possível verificar que a semelhança de comportamentos, nesta gama de reticulação, não se confina à amostra NR5, mas também às amostras NR3 e NR4. No

entanto, embora o comportamento seja similar, com exceção da amostra menos reticulada, NR2, as estimativas vão-se afastando, sugerindo como já foi referido na discussão das experiências de  $^1\text{H}$  RMN, que a influência da reticulação química é atenuada pelos entrelaçamentos bloqueados quando se observam propriedades ao nível molecular. Este efeito nos espectros de  $^2\text{H}$  RMN não é tão notório, porque também envolve a deformação da amostra, tornando as reticulações químicas mais activas, mas a estimativa para a amostra NR2 demonstra que, também aqui, a importância dos entrelaçamentos das cadeias desempenham um papel importante.



## 6 Conclusões

---

- As estimativas da densidade média de reticulação por análise mecânica, permitiram concluir que embora as várias metodologias não conduzam exactamente aos mesmos valores, como seria de esperar devido às condicionantes experimentais próprias de cada ensaio ou às diferenças dos modelos utilizados, o modelo da rede conforme aplicado às curvas de tensão-deformação conduziu a resultados que estão mais de acordo quer com os resultados obtidos através determinação do módulo de Young, quer com os obtidos através dos ensaios dinâmicos e de inchamento.
- Apesar das limitações de aplicação dos modelos da rede fantasma e da rede conforme na zona das deformações médias, neste estudo o modelo da rede conforme mostrou estimativas mais fiáveis quando aplicado até essa zona das curvas de tensão-deformação, e mais próximas das obtidas com o modelo de Kuhn e Grün, sobretudo para as amostras mais reticuladas.
- Os resultados do modelo da rede fantasma só foram comparáveis aos resultados obtidos nos ensaios de reometria, que constituem actualmente a base no planeamento do processamento na indústria da borracha.
- A determinação da densidade de reticulação por métodos mecânicos não oferece grandes dificuldades a nível experimental. Contudo a sua estimativa através do módulo de Young, calculado a partir de ensaios de tracção uniaxial, exige uma

atenção especial na avaliação dos erros experimentais inerentes ao ensaio, que, se realizada com menor ponderação, podem conduzir a resultados díspares. Os ensaios de inchamento também exigiram uma atenção especial, apesar de à primeira impressão serem os mais fáceis de executar. Tanto a forma e o corte dos provetes como os volumes dos recipientes, são variáveis importantes para conduzir a resultados mais precisos. Este ensaio, do ponto de vista tecnológico, é o menos interessante em termos do que aqui se designou por análise mecânica, devido ao longo tempo de execução e ao elevado custo a médio e longo prazo.

- O modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n e o modelo da rede fantasma foram os que mais divergiram no conjunto dos resultados obtidos por ensaios mecânicos. No entanto diferem de maneira inversa. No modelo da rede fantasma, a divergência dos valores da densidade de reticulação estimada aumentou com a densidade de reticulação das amostras. No caso do modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n, a divergência aumentou à medida que diminuiu a densidade de reticulação das amostras. No caso do modelo da rede fantasma, este facto justifica-se porque o modelo assume que o esforço mecânico é realizado pelas sub-cadeias, individualmente, reflectindo globalmente o aumento da resistência à deformação do material, através da diminuição do tamanho médio das sub-cadeias da rede elastomérica. No caso do modelo de Kuhn e Gr $\ddot{u}$ n, a divergência foi maior nas amostras menos reticuladas, onde é mais difícil de aceitar um comportamento não Gaussiano das sub-cadeias, assumido por este modelo.
- A aproximação utilizada para a aplicação dos modelos Cohen-Addad e Sotta, onde se considerou as interacções de pares protões metileno como as determinantes do comportamento da relaxação transversal da magnetização, permitiu um bom ajustamento aos pontos experimentais, mostrando que estes modelos são suficientemente robustos para descrever as curvas de relaxação da magnetização em elastómeros com estruturas mais complexas que o polibutadieno ou SBR.
- Este estudo permitiu fixar o limite de aplicação dos modelos utilizados no estudo da relaxação da magnetização do protão, em função da densidade de reticulação dos materiais, numa zona muito para além das densidades de reticulação de materiais elastoméricos com interesse tecnológico. A amostra NR8, a única em que não se conseguiu aplicar os modelos, tem um comportamento mecânico à tracção longe do que é normalmente exigido a um material elastomérico, o mesmo se poderá dizer das

amostras NR7 e NR6, embora neste dois casos a mobilidade molecular ainda fosse suficiente para permitir a aplicação dos modelos.

- A  $^1\text{H}$  RMN mostrou ser uma ferramenta útil no estudo dos materiais elastoméricos. A análise da relaxação transversal da magnetização do próton pelos três modelos utilizados, demonstrou que a técnica é suficientemente sensível para discriminar as amostras no que diz respeito à sua densidade de reticulação, mas o peso das reticulações físicas, constituídas por entrelaçamentos bloqueados, nos resultados finais foi significativo. O aumento da anisotropia dos movimentos moleculares devido às reticulações químicas, em materiais moderadamente reticulados, como os elastómeros, foi atenuado pelas reticulações físicas abundantes, existentes num polímero como a NR, devido ao comprimento e coerência estrutural das suas cadeias que lhes confere grande flexibilidade, inigualável por outro polímero sintético. O facto de as amostras serem testadas em repouso, não permite distinguir as reticulações elasticamente activas das outras, contribuindo todas para o constrangimento dos movimentos moleculares.
- O facto dos constrangimentos topológicos aos movimentos moleculares serem tomados, em qualquer um dos modelos utilizados na  $^1\text{H}$  RMN, como valores médios da rede elastomérica, justificou que os valores estimados da densidade de reticulação tenham sido mais próximos dos obtidos com o modelo da rede conforme do que com o modelo da rede fantasma.
- A relação entre os modelos testados na  $^1\text{H}$  RMN, embora se possa afirmar que os resultados apurados através dos três modelos sejam razoavelmente concordantes, foi divergindo com o aumento da densidade de reticulação sendo que, para as amostras mais reticuladas, é notória uma tendência para o aumento das estimativas da densidade média de reticulação do modelo Cohen-Addad em relação ao modelo Sotta, e uma diminuição das estimativas do modelo BPP/Anderson-Weiss em relação ao modelo Sotta, sendo neste caso as diferenças mais significativas. A relação entre os modelos de Sotta e de Cohen-Addad pode ser sustentada pela natureza do parâmetro de RMN obtido pela aplicação de cada um dos modelos. Enquanto o parâmetro do modelo Cohen-Addad apenas reflecte os efeitos da anisotropia dos movimentos moleculares na interacção dipolar a nível local, no caso do modelo Sotta, reflecte o efeito ao nível dos movimentos locais e dos movimentos de longo e médio alcance das sub-cadeias do tipo Rouse, sendo que o efeito ao nível das

unidades estruturais da cadeia é tido como uma média do observado para os movimentos colectivos da sub-cadeia. Sendo assim, o modelo Sotta pode ser mais influenciado pela heterogeneidade da rede elastomérica, o facto de a reticulação ser aleatória pode levar a uma grande distribuição dos tamanhos das sub-cadeias, e, a incorporar na média, a contribuição das cadeias livres, um defeito da rede que tende de alguma forma a mascarar os constrangimentos dos movimentos das sub-cadeias com os extremos fixos. A relação do modelo Sotta com o modelo BPP/Anderson-Weiss é mais difícil de analisar pelo facto de este ser um modelo semi-empírico, que pode ser expresso de várias maneiras, mas sempre com um mínimo de três parâmetros ajustáveis, como acontece na fórmula usada neste estudo, onde nem sempre é claro o significado físico das variáveis do modelo. É o único modelo que tem em consideração a contribuição dos movimentos cooperativos de toda a sub-cadeia, mais lentos, para a anisotropia dos movimentos moleculares e, em consequência, o único que assume a possibilidade de uma reorientação dos pontos de reticulação, no tempo de observação da RMN. Estes factos poderão ser responsáveis pela diferença entre as estimativas dos modelos, sendo provável que o factor  $\tau_s$  absorva contribuições que nos outros modelos são atribuídas unicamente às restrições topológicas ao movimento das sub-cadeias.

- Os limites de aplicação do modelo Deloche e Sotta para a  $^2\text{H}$  RMN, são bastantes inferiores aqueles observados para os modelos de relaxação transversal da magnetização do protão, no entanto este estudo apenas permite concluir que a metodologia experimental necessária para aplicação do modelo exige que a rotura dos materiais aconteça a deformações maiores do que aquelas que as amostras muito reticuladas, caso das amostras NR6, NR7 e NR8, conseguem alcançar.
- A aplicabilidade deste modelo em elastómeros auto-reforçados como a borracha natural, pode ser polémico devido ao facto de a linearidade entre o afastamento dos picos do duplete do deutério em função da razão de deformação não se ter verificado em toda a gama de deformações. No entanto, existem referências, atrás citadas, onde este resultado não foi observado. Esta divergência pode ser atribuída à metodologia experimental seguida neste estudo, onde se observou o efeito da deformação no espectro do deutério em condições de não equilíbrio, tal como acontece nos ensaios de tracção uniaxial tradicionais.



- O modelo de Deloche e Sotta,  $^2\text{H}$  RMN, na gama de reticulações que foi possível estudar, mostrou-se um método mais eficiente que os modelos Cohen-Addad e Sotta,  $^1\text{H}$  RMN, na discriminação das amostras, mostrando maior sensibilidade às reticulações químicas, o que muito provavelmente se deverá ao facto de a observação de RMN ter sido realizada com o material sujeito a um esforço mecânico. No entanto, não deixa de ser notório o efeito das reticulações físicas ao nível microscópico, particularmente visível na estimativa da densidade média de reticulação na amostra NR2. O facto do modelo de Deloche e Sotta ser um modelo de campo médio, que prevê uma interacção média das sub-cadeias da rede, tem uma abordagem mais próxima do modelo de rede conforme que do modelo de rede fantasma, o que é confirmado pela semelhança dos resultados das duas metodologias.
- O modelo de rede conforme foi o modelo macroscópico que apresentou maior consonância com os modelos microscópicos estudados.



## 7 Perspectivas

Relativamente à  $^2\text{H}$  RMN, a experiência actual necessita, para conclusões mais seguras, caracterizar devidamente as interacções solvente polímero e avaliar a influência da concentração do solvente na separação do dobleto quadrupolar. Outro passo importante nesta experiência será determinar com maior rigor, no interior da sonda RMN, a deformação a que o material é sujeito.

Ainda em relação à  $^2\text{H}$  RMN, o dispositivo construído neste trabalho permitirá uma grande versatilidade de experiências originais, desde o estudo do efeito da velocidade de ensaio no comportamento viscoelástico das sub-cadeias, até a estudos de relaxação das deformações aplicadas e de ciclos de histerese.

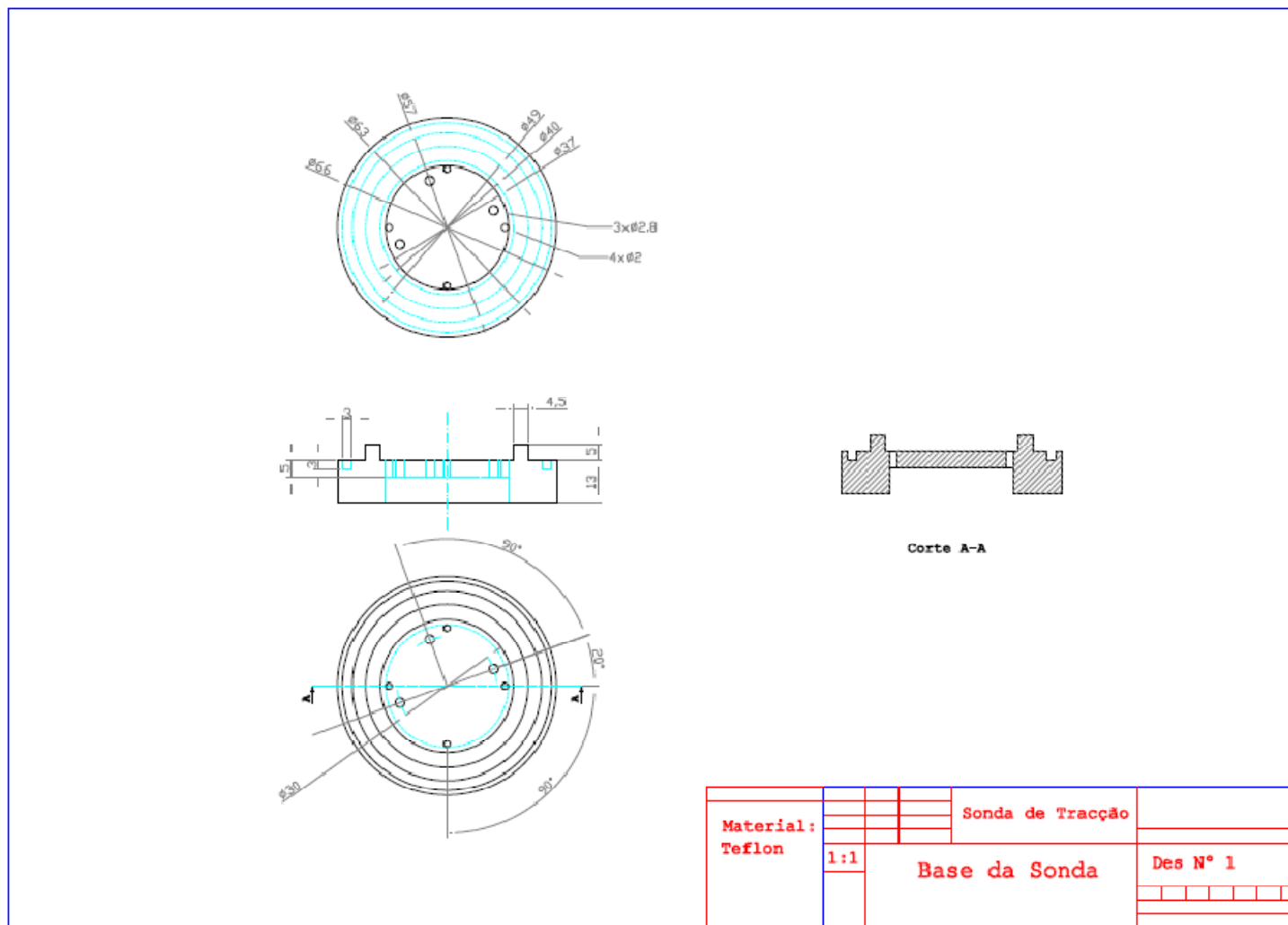
Para a RMN do protão, seria importante o estudo da relaxação transversal da magnetização do protão por polarização cruzada, que poderá resolver as diferentes contribuições dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> para o decaimento,<sup>29,176,177</sup> utilizando técnicas de RMN bidimensional.

Por fim, mas não menos importante, será a repetição do actual estudo e dos desenvolvimentos atrás referidos, utilizando elastómeros reforçados com cargas. Do ponto de vista tecnológico, seria um estudo mais aplicado, já que a grande maioria dos elastómeros produzidos a partir de NR, pela indústria, são processados com cargas reforçadoras. A influência destas cargas no desempenho destes materiais é de uma importância quase tão fundamental como a reticulação, uma vez que o aumento do seu efeito, em termos de comportamento mecânico, é reconhecido. Importa

também estudar o papel que as cargas reforçadoras desempenham na relaxação de tensões e em ciclos de histerese, ao nível da microestrutura dos elastómeros.

## **Anexo A – Projecto do dispositivo de tracção**

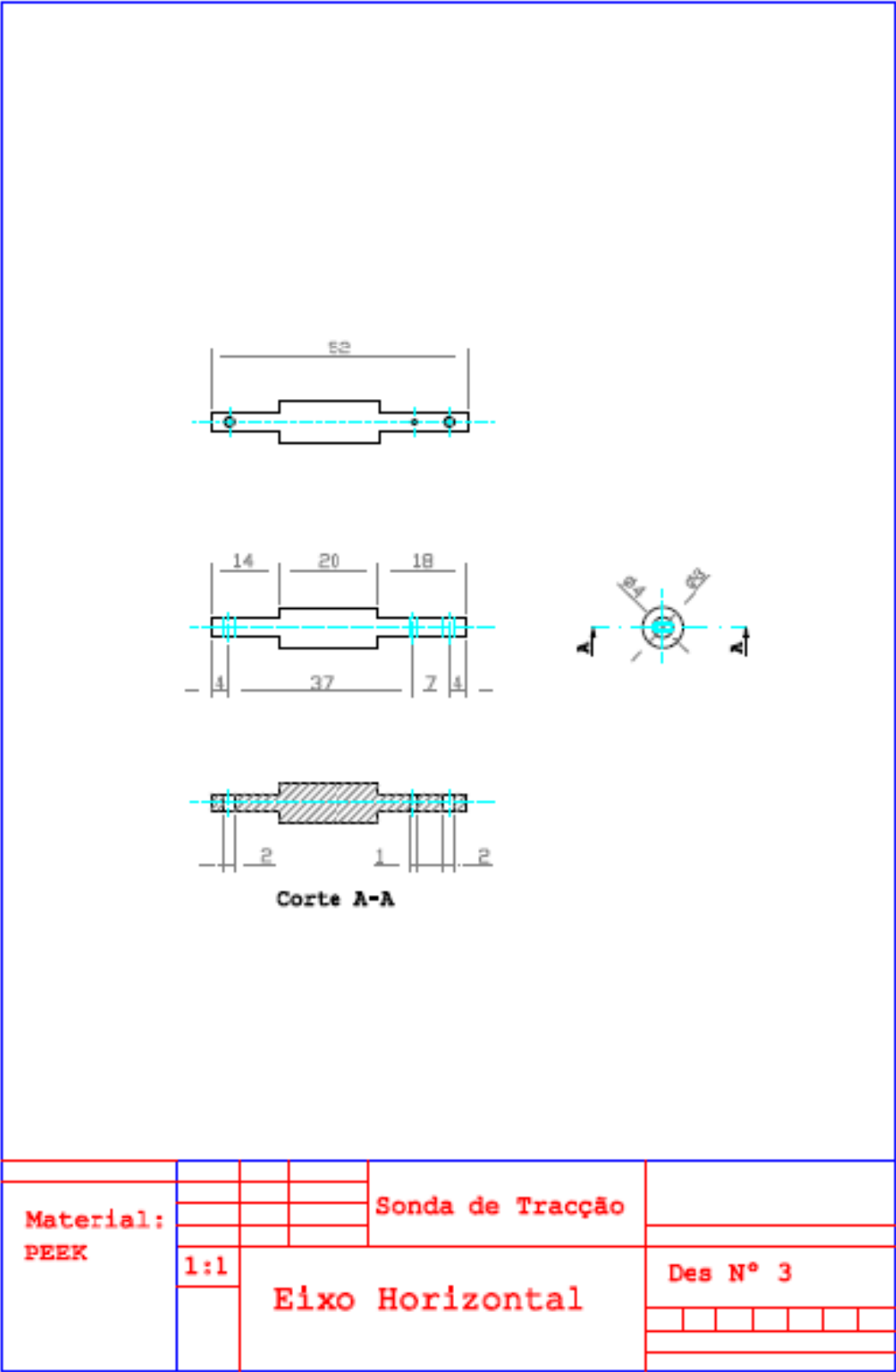




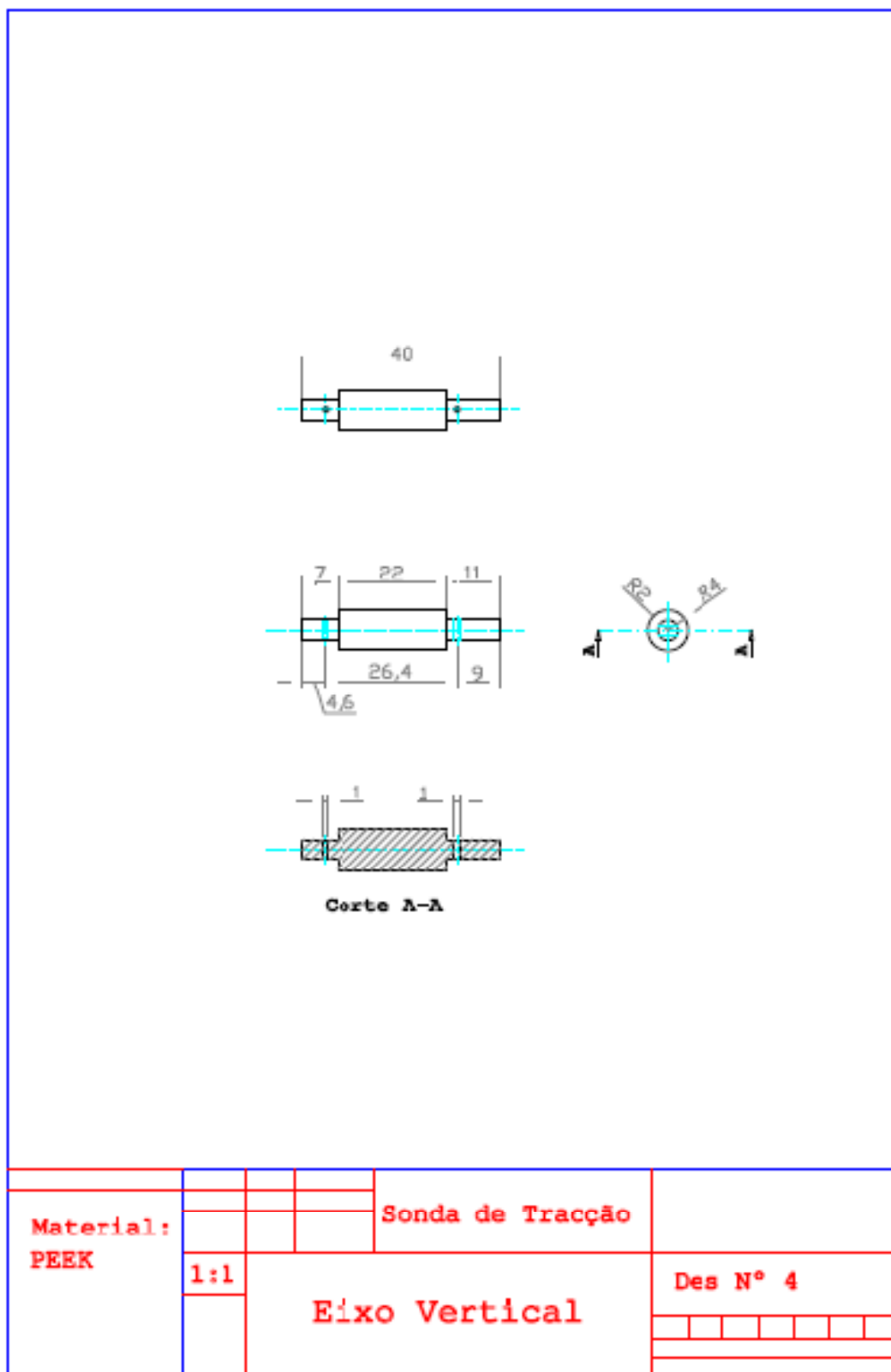
**Desenho 1** – Projecto da cabeça da sonda de RMN para o deutério, em Teflon, que neste caso constituía a base do dispositivo de tracção. Não estão desenhados os circuitos electrónicos embora sejam visíveis os orifícios para a instalação do solenóide transmissor e receptor de R.F., dos terminais de ligação ao corpo da sonda e dos fios condutores.



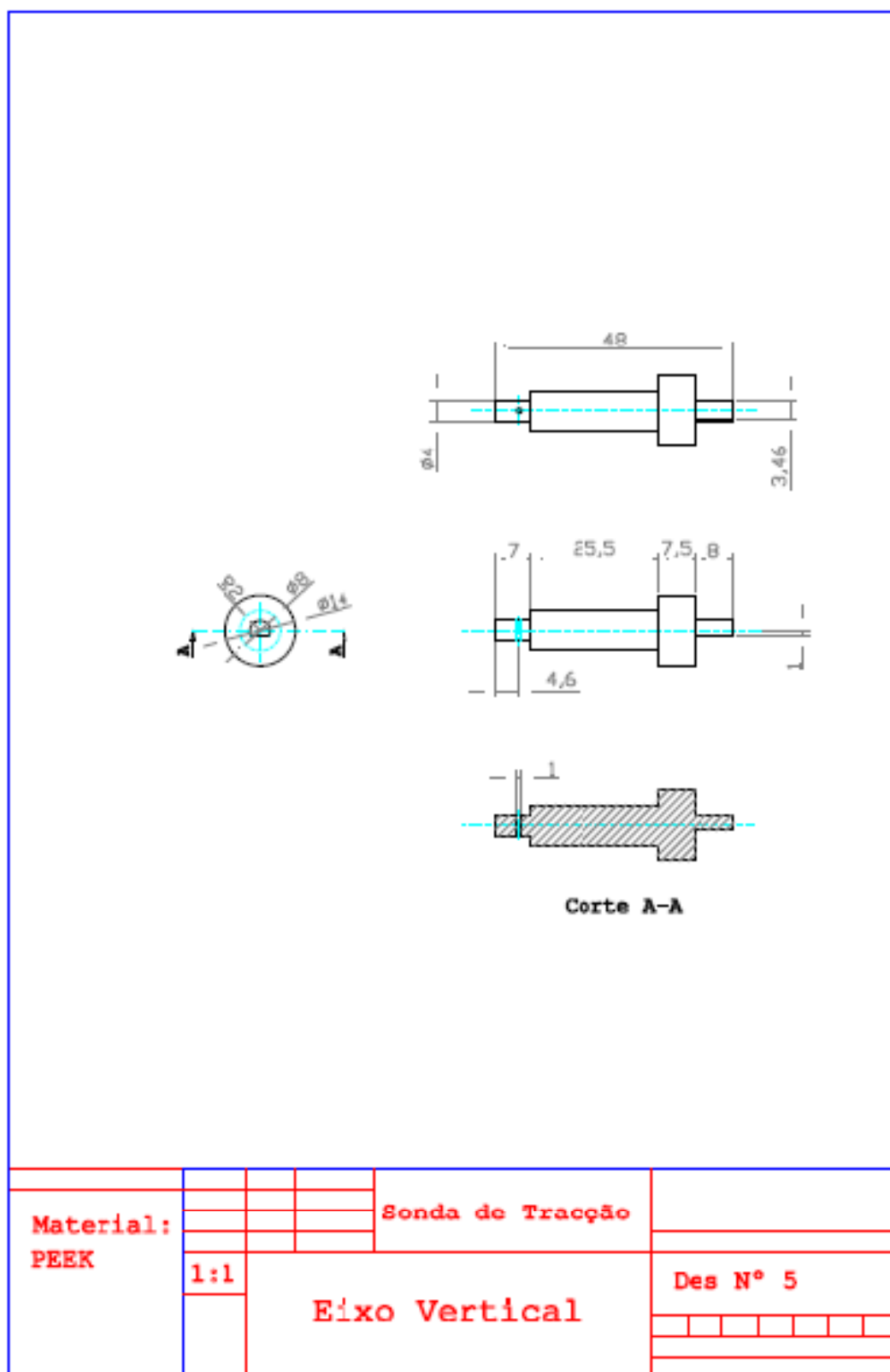




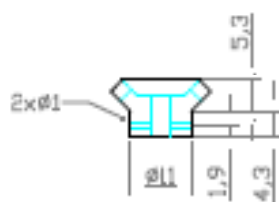
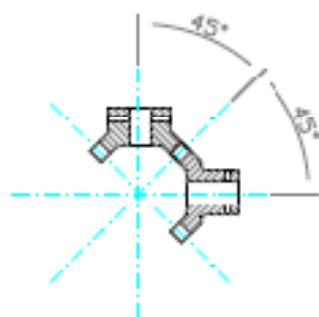
Desenho 3 – Projecto do eixo horizontal, a ser construído em PEEK. Os furos nos extremos destinavam-se à fixação das amarras, o furo interior do lado direito destinava-se à fixação de uma das engrenagens. A fixação das peças foi feita através dos veios de latão (ver Desenho 6, Desenho 7, Desenho 8 e Desenho 11)



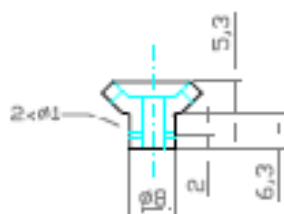
Desenho 4 – Projecto para o eixo vertical, a ser construído em PEEK. O extremo esquerdo era destinado ao encaixe de uma engrenagem cónica, o extremo direito era destinado ao encaixe do veio do motor. A fixação das duas peças foi feita através de veios de latão (ver Desenho 5, Desenho 6, Desenho 11 e Desenho 13).



Desenho 5 – Projecto do eixo vertical. Vistas com o encaixe do veio do motor e a anilha de Teflon já montados (ver Figura 4-26, Desenho 4 e Desenho 10).



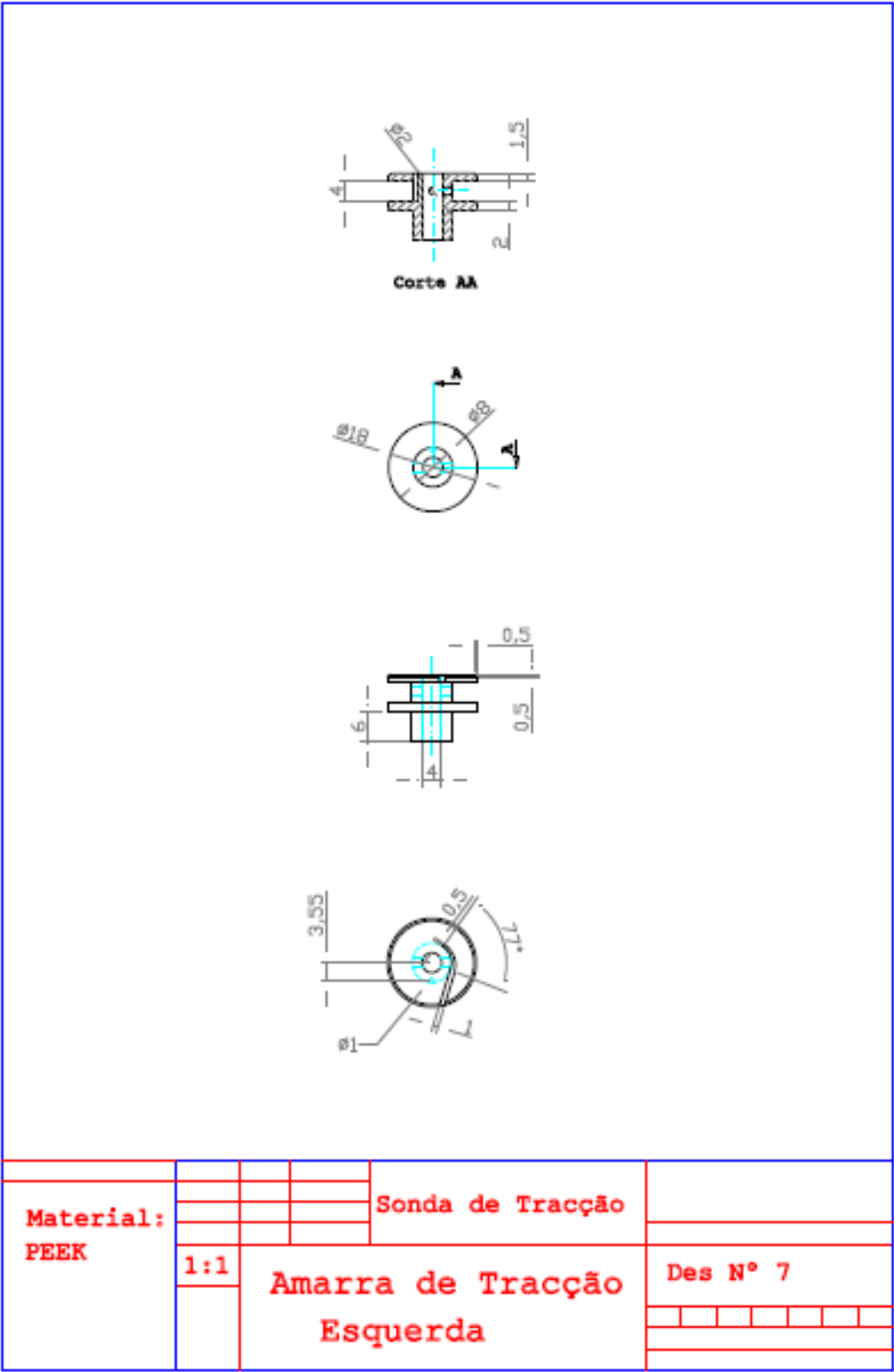
16 dentes  
Diametro primitivo de 16 mm  
modulo igual a 1



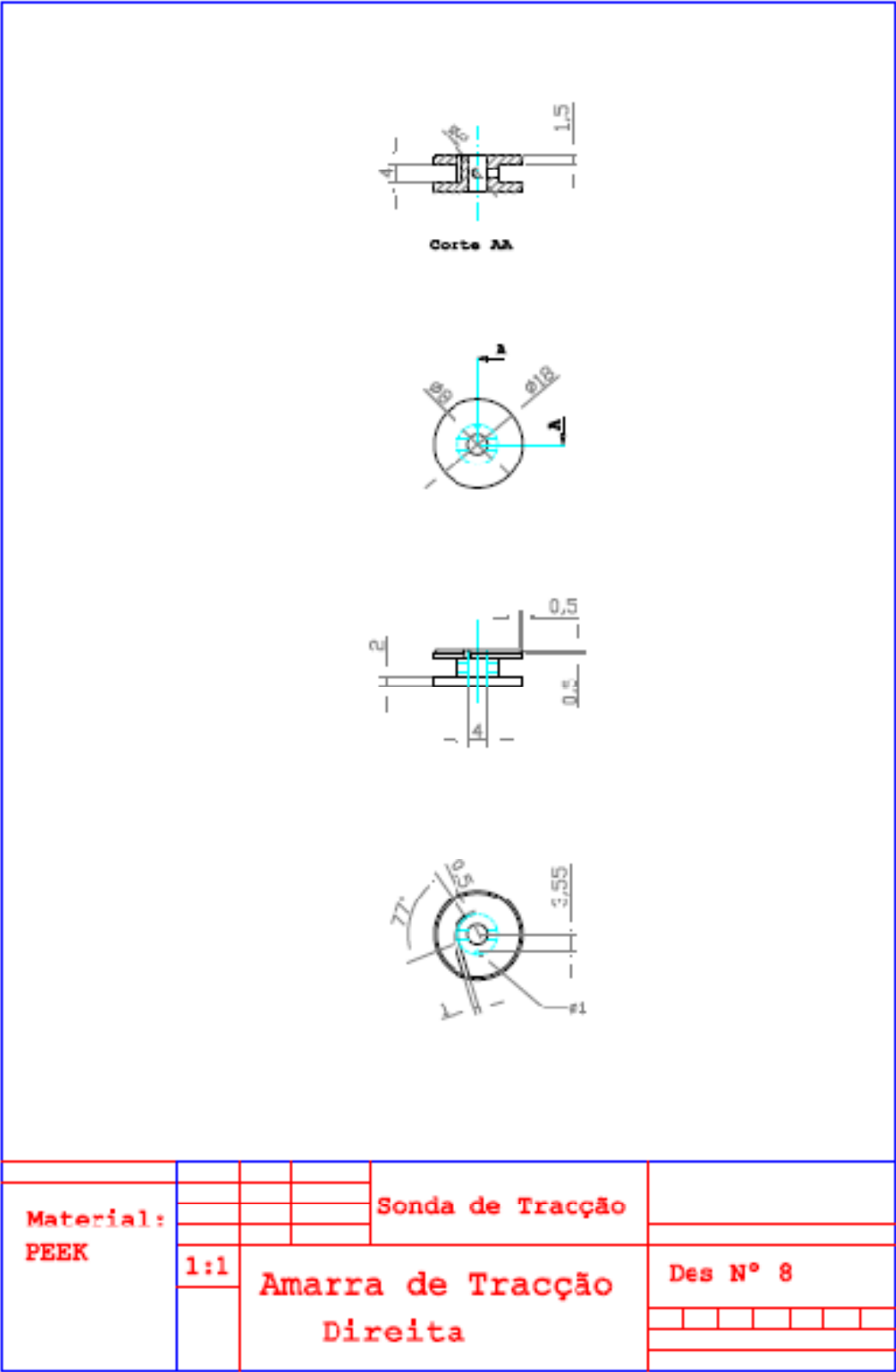
16 dentes  
Diametro primitivo de 16 mm  
modulo igual a 1

Material: PEEK				Sonda de Tracção	
	1:1	Engrenagens			Des N° 6

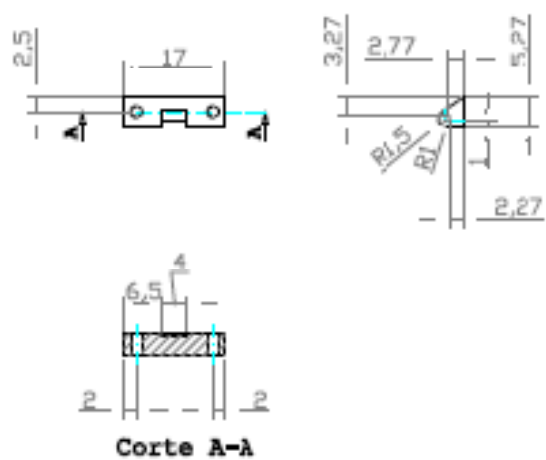
Desenho 6 – Projecto para a construção das duas engrenagens cónicas em PEEK. A engrenagem desenhada em baixo destina-se ao eixo horizontal e a de cima ao eixo vertical.



Desenho 7 – Projecto para a construção da amarra de tracção esquerda em PEEK.

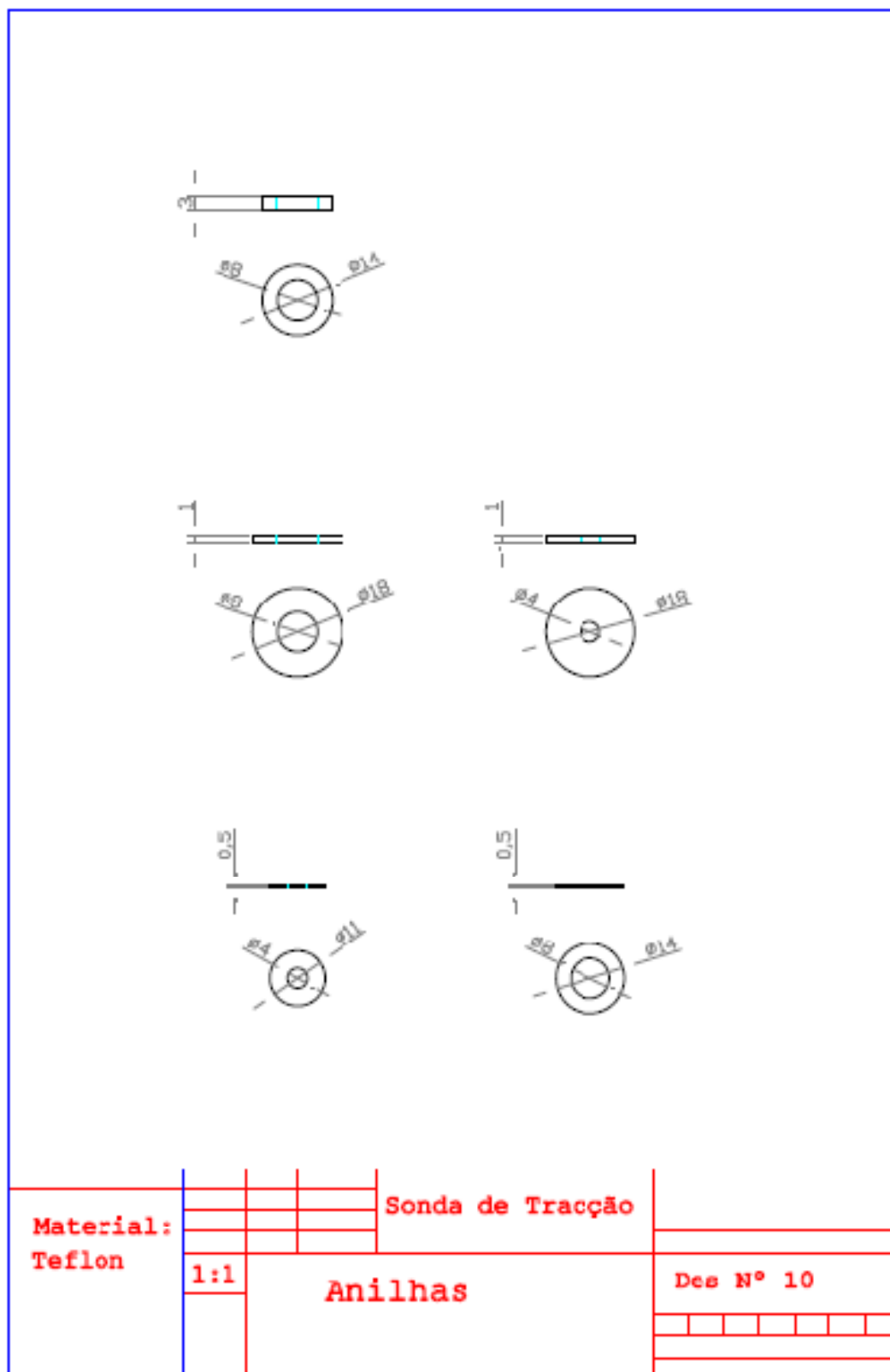


Desenho 8 - Projecto para a construção da amarra de tracção direita em PEEK.



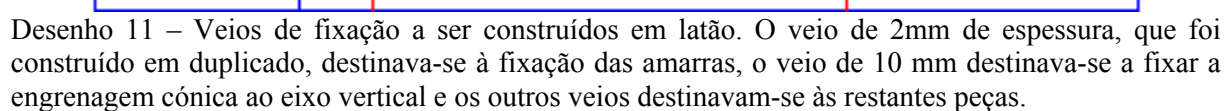
Material: Teflon				Sonda de Tracção					
	1:1	Guias do Provete			Des N° 9				

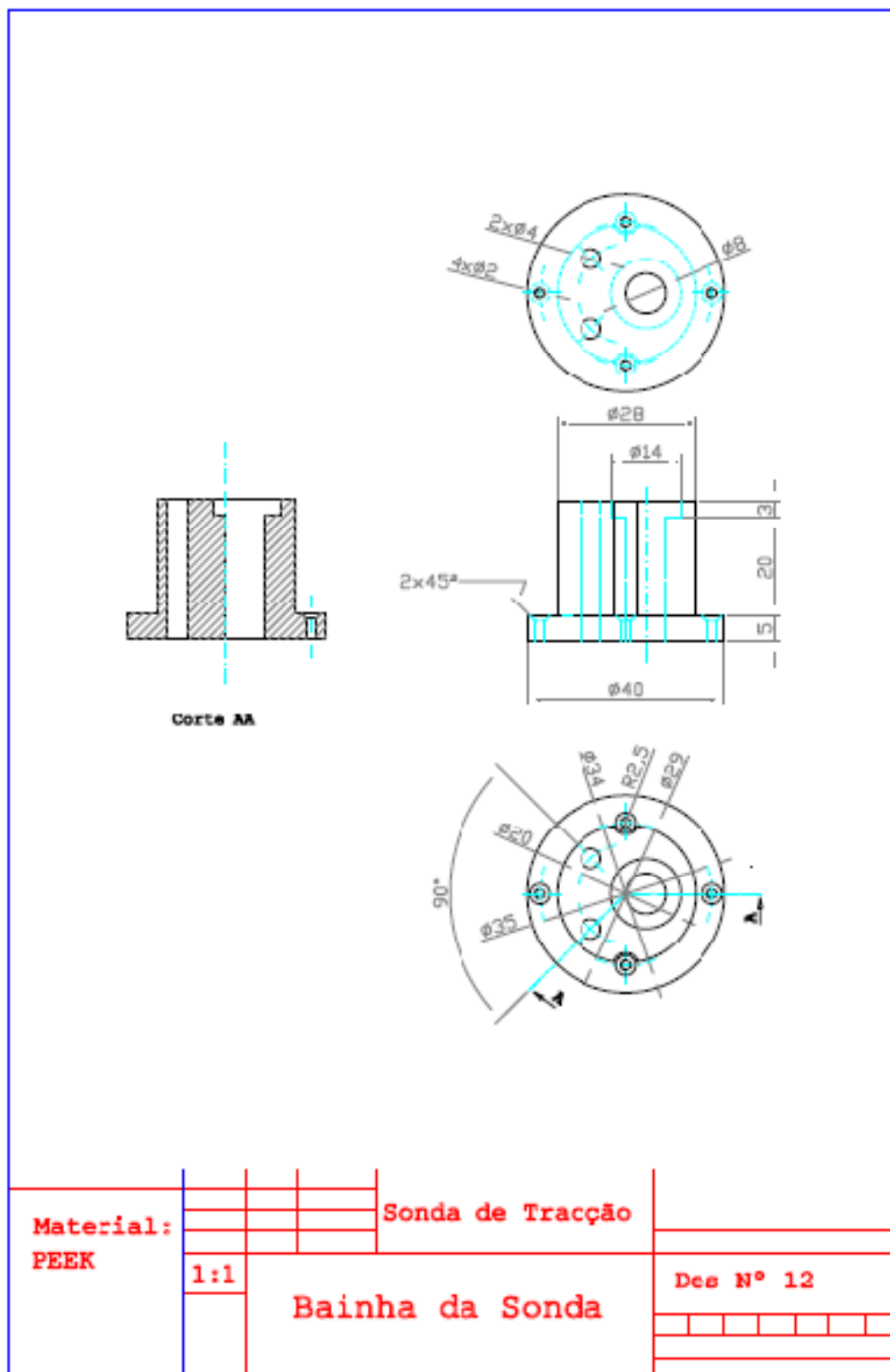
Desenho 9 – Projecto para a construção das duas guias do provete em Teflon.



Desenho 10- Anilhas construídas em Teflon. A anilha projectada no topo do desenho destinava-se à zona do encaixe do veio do motor (ver Figura 4-26), as anilhas na base do desenho destinavam-se ao eixo horizontal, a da esquerda para a interface esquerda entre o eixo e a parede interior do dispositivo e a da direita na interface entre a engrenagem cónica e a parede do dispositivo (ver Figura 4-27). As anilhas intermédias destinavam-se à interface entre as amarras de tracção e a parede exterior do dispositivo (ver Figura 4-23), sendo a anilha esquerda para a amarra esquerda e a da direita para a amarra direita

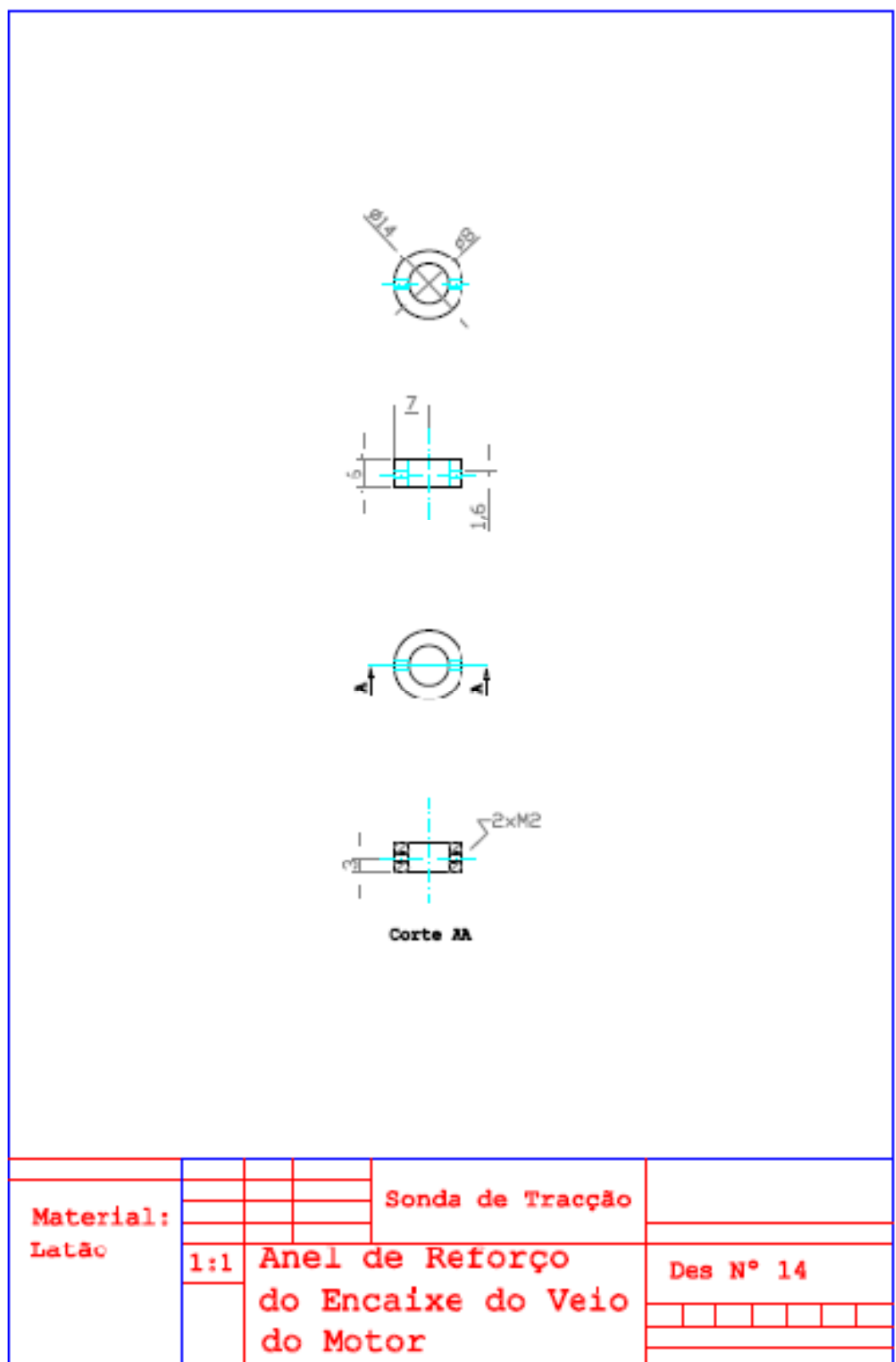






Desenho 12 – Esta peça designada por bainha da sonda foi projectada para ser contraída em PEEK, e a sua função era basicamente a de servir de suporte do eixo vertical, que iria girar no seu interior, centrado pela anilha de Teflon no topo, e pelo encaixe da engrenagens (ver Figura 4-26, Figura 4-27 e Figura 4-28). Os furos destinavam-se à dissipação de calor.





Desenho 14 – Projecto para o anel de reforço da ligação entre o veio do motor e o dispositivo de tracção.

## **Anexo B – Estimativa do módulo de Young a partir dos ensaios de dureza**



A Figura B-1 apresenta a curva de correlação entre o módulo de Young e a dureza medida, calculada por Brown.<sup>168</sup>

Os resultados apresentados para a dureza são a média aritmética de três medições. O módulo de Young foi determinado por interpolação da curva da Figura B-1 digitalizada com um scanner HP scanjet 7400c e tratada com o programa *GetData Graph Digitizer 2.24*.

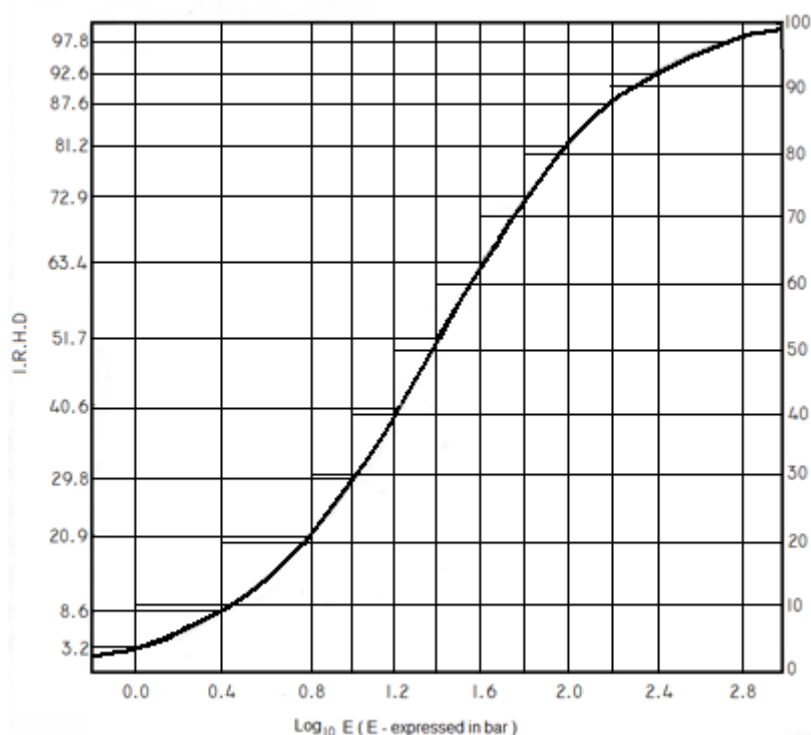


Figura B-1 – Curva de correlação entre o logaritmo do módulo de Young e a dureza em GIDB.<sup>168</sup>

Os resultados obtidos no ensaio de dureza e o módulo de Young correspondente são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 0.1 – Resultados do ensaio de Dureza.								
	NR1	NR2	NR3	NR4	NR5	NR6	NR7	NR8
Dureza (GIDB)	18.0	35.2	43.7	46.0	54.0	55.7	60.7	66.0
Desvio Padrão	0.0	0.3	0.6	0.0	0.0	0.6	0.6	0.6
$E$ (MPa)	0.5	1.3	1.9	2.1	2.9	3.1	3.8	4.9
Desvio Padrão	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1





## **Anexo C – Especificações da Borracha Natural**



<b>Table 5</b> <i>SMR Specification Scheme Mandatory from 1 October 1991</i>									
Parameter	SMR CV60	SMR CV50	SMR L	SMR 5 <sup>a</sup>	SMR GP	SMR 10CV	SMR 10	SMR 20CV	SMR 20
	LATEX			SHEET MATERIAL	BLEND	FIELD GRADE MATERIAL			
Dirt retained on 44µ aperture (max), %wt	0.02	0.02	0.02	0.05	0.08	0.08	0.08	0.16	0.16
Ash content (max), %wt	0.50	0.50	0.50	0.60	0.75	0.75	0.75	1.00	1.00
Nitrogen (max), %wt	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Volatile matter (max), %wt	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Wallace rapid plasticity (P <sub>0</sub> ), min	-	-	35	30	-	-	30	-	30
Plasticity retention index (PRI), min, % <sup>b</sup>	60	60	60	60	50	50	50	40	40
Lovibond Colour: individual value (max) range (max)	-	-	6.0	-	-	-	-	-	-
Mooney viscosity, ML (1+4), 100°C <sup>b</sup>	60 (+5,-5)	50 (+5,-5)	-	-	65 (+7,-7)	c	-	c	-
Cured	R	R	R	-	R	R	-	R	-
Colour coding marker	Black	Black	Light Green	Light Green	Blue	MAGENTA	Brown	YELLOW	Red
Plastic wrap colour	Trans-parent	Trans-parent	Trans-parent	Trans-parent	Trans-parent	Trans-parent	Trans-parent	Trans-parent	Trans-parent
Plastic strip colour	Orange	Orange	Trans-parent	Opaque White	Opaque White	Opaque White	Opaque White	Opaque White	Opaque White

a. Two sub-grades of SMR 5 are SMR SRSS and SMR 5ADS which are prepared by direct baling of ribbed smoked sheet and air-dried sheet (ADS), respectively.

b. Special producer limits and related controls are also imposed by the RUM to provide additional safeguard.

c. The Mooney viscosities of SMR 10CV and SMR 20CV are, at present, not of specification status. They are, however, controlled at the producer end to 60 (+7,-5) for SMR 10CV and 65 (+7,-5) for SMR 20CV.

d. Rheograph and cure test data (delta torque, optimum cure time and scorch) are provided.



## Bibliografia

---

1. Krejsa, M. R. and Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology*, 65 (2), 427-443 (1992).
2. Hofmann, W., *Rubber technology handbook*. Hanser Publishers: Munich, 1989.
3. Billmeyer, F. W., *Textbook of polymer science*. 3<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, 1984.
4. Orza, R. A., Magusin, P. C. M. M., Litvinov, V. M., van Duin, M. and Michels, M. A. J., *Macromolecules*, 40 (25), 8999-9008 (2007).
5. Blow, C. M. and Hepburn, C., *Rubber technology and manufacture*. 2<sup>a</sup> ed.; Butterworths: London, 1982.
6. Bower, D. I., *An introduction to polymer physics*. Cambridge University Press: New York, 2002.
7. Eirich, F. R., *Science and technology of rubber*. Academic Press: New York, 1978.
8. Paul, D. R., *Misturas de polímeros*. Instituto Superior Técnico: Lisboa, 1997.
9. Riande, E., Díaz-Calleja, R., Prolongo, M. G., Masegosa, R. M. and Salom, C., *Polymer viscoelasticity stress and strain in practice*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2000.
10. Sperling, L. H., *Introduction to physical polymer science*. 4<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, 2006.
11. *Saechtling internacional plastics handbook*. 2<sup>a</sup> ed.; Hanser Publishers: Munich, 1987.
12. Brydson, J. A., *Plastics materials*. Iliffe Books Ltd.: London, 1976.
13. Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. 3<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, 1980.
14. Kaufman, H. S. and Falcetta, J. J., *Introduction to polymer science and technology : An spe textbook*. John Wiley & Sons: New York, 1977.
15. Mark, J. E., Eisenberg, A., Graessly, W. W., Mandelkern, L. and Koenig, J. L., *Physical properties of polymers*. American Chemical Society: Washington DC, 1984.
16. Shaw, M. T. and Macknight, W. J., *Introduction to polymer viscoelasticity*. 3<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2005.
17. Doi, M. and Edwards, S. F., *The theory of polymer dynamics*. 4<sup>a</sup> ed.; Clarendon Press: Oxford, 1994.
18. Hernández, G., Díaz, A. R., González, J. B., Orosa, I. F. and Fernández, A. M., *Kaustschuk Gummi Kunststoffe*, 45 (12), 1033-1037 (1992).
19. Krejsa, M. R. and Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology*, 66 (3), 376-410 (1993).
20. Freakley, P. K., *Rubber processing and production organization*. Plenum Press: New York, 1985.

21. Akiba, M. and Hashim, A. S., *Progress in Polymer Science*, 22 (3), 475-521 (1997).
22. Ghosh, P., Katare, S., Patkar, P., Caruthers, J., Venkatasubramanian, V. and Walker, K., *Rubber Chemistry and Technology*, 76 (3), 592-693 (2003).
23. Liao, H.-T. and Wu, C.-S., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42 (1), 1 - 16 (2003).
24. Likozar, B. and Krajnc, M., *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (1), 293-307 (2007).
25. Koenig, J. L., *Spectroscopy of polymers*. American Chemical Society: Washington, DC, 1992.
26. Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology*, 73 (3), 385-404 (2000).
27. Zaper, A. and Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology*, 60 (2), 252-277 (1987).
28. Zaper, A. and Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology*, 60 (2), 278-297 (1987).
29. Sotta, P., Fulber, C., Demco, D. E., Blumich, B. and Spiess, H. W., *Macromolecules*, 29 (19), 6222-6230 (1996).
30. Adriaenssens, P., Storme, L., Carleer, R., Vanderzande, D., Gelan, J., Litvinov, V. M. and Marissen, R., *Macromolecules*, 33 (13), 4836-4841 (2000).
31. Ping-Yue Wang, H.-L. Q. H.-P. Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (1), 580-583 (2006).
32. Vandoolaeghe, W. L., Kutter, S. and Terentjev, E. M., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (18), 2679-2697 (2006).
33. Oyerokun, F. T. and Schweizer, K. S., *The Journal of Chemical Physics*, 120 (19), 9359-9370 (2004).
34. Sotta, P. and Deloche, B., *Macromolecules*, 23 (7), 1999-2007 (1990).
35. Sotta, P. and Deloche, B., *Journal of Chemical Physics*, 100 (6), 4591-4600 (1994).
36. Puso, M. *Mechanistic constitutive models for rubber elasticity and viscoelasticity*, in *Engineering*, (2003), UNIVERSITY OF CALIFORNIA: Livermore, CA. p. 134.
37. Addad, J. P. C. and Dupeyre, R., *Polymer*, 24, (1983).
38. Cohen Addad, J. P. and Golebiewski, B., *Macromolecules*, 31 (24), 8558-8565 (1998).
39. Mori, M. and Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology*, 68 (4), 551-562 (1995).
40. Mori, M. and Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology*, 70 (4), 671-680 (1997).
41. Spiess, H. W., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42 (20), 5031-5044 (2004).
42. Gil, V. M. S. and Geraldles, C. C., *Ressonância magnética nuclear fundamentos métodos e aplicações*. 2<sup>a</sup> ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2002.
43. Harris, R. K., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: A physicochemical view*. Pitman Books Limited: London, 1983.
44. Hatada, K. and Kitayama, T., *Nmr spectroscopy of polymers*. Springer-Verlag: Berlin, 2004.
45. Kemp, W., *Nmr in chemistry: A multinuclear introduction*. Macmillan Education Ltd: London, 1986.
46. Lambert, J. B. and Mazzola, E. P., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An introduction to principles, applications, and experimental methods*. Prentice Hall: New Jersey, 2003.
47. Sanders, J. K. and Hunter, B. K., *Modern nmr spectroscopy: A guide for chemists*. Oxford University Press: Oxford, 1987.
48. Massiot, D. High resolution solid state nmr, in High magnetic fields: Applications in condensed matter physics and spectroscopy, Berthier, C., Lévy, L. P. and Martinez, G., Editors, (2002), Springer-Verlag. p. 435-453.
49. Litvinov, V. M., Barendswaard, W. and Duin, M. v., *Rubber Chemistry and Technology*, 71, 105-118 (1998).
50. Litvinov, V. M. and De, P. P., *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. Rapra Technology Ltd.: Shawbury, 2002.
51. Litvinov, V. M. and Dias, A. A., *Macromolecules*, 34 (12), 4051-4060 (2001).
52. Litvinov, V. M. and Steeman, P. A. M., *Macromolecules*, 32 (25), 8476-8490 (1999).
53. Cohen-Addad, J. P., Domard, M. and Boileau, S., *The Journal of Chemical Physics*, 75 (8), 4107-4114 (1981).
54. English, A. D., *Macromolecules*, 18 (2), 178-181 (1985).
55. Kimmich, R., Fischer, E., Callaghan, P. and Fatkullin, N., *Journal of Magnetic Resonance-Series A*, 117, 53-61 (1995).

56. Callaghan, P. T. and Samulski, E. T., *Macromolecules*, 30 (1), 113-122 (1997).
57. Cohen Addad, J.-P. and Guillermo, A., *The Journal of Chemical Physics*, 111 (15), 7131-7138 (1999).
58. Callaghan, P. T. and Samulski, E. T., *Macromolecules*, 33 (10), 3795-3802 (2000).
59. Menge, H., Hotopf, S., Heuert, U. and Schneider, H., *Polymer*, 41, 3019-3027 (2000).
60. Cohen Addad, J.-P. and Guillermo, A., *Physical Review Letters*, 85 (16), 3432- 3435 (2000).
61. Cohen Addad, J. P., *Progress in NMR Stroscopy*, 25, (1993).
62. Knorgen, M., Menge, H., Hempel, G., Schneider, H. and Ries, M. E., *Polymer*, 43, 4091-4096 (2002).
63. Sotta, P., *Macromolecules*, 31 (12), 3872-3879 (1998).
64. Valic, S., Sotta, P. and Deloche, B., *Polymer*, 40, 989-994 (1999).
65. Ries, M. E., Brereton, M. G., Klein, P. G., Ward, I. M., Ekanayake, P., Menge, H. and Schneider, H., *Macromolecules*, 32 (15), 4961-4968 (1999).
66. Menge, H., Ekanayake, P., Ries, M. E., Brereton, M. G. and Findeisen, M., *Polymer Bulletin*, 43 (4), 371-378 (1999).
67. Menge, H., Hotopf, S. and Schneider, H., *Polymer*, 41, 4189-4201 (2000).
68. Menge, H., Hediger, S., Emsley, L. and Sandström, D., *Polymer Bulletin*, 46 (2), 183-190 (2001).
69. Deloche, B., Beltzung, M. and Herz, J., *Journal de Physique Lettres*, 43, 763-769 (1982).
70. Brereton, M. G., *Macromolecules*, 24 (23), 6160-6163 (1991).
71. Brereton, M. G., *Macromolecules*, 26 (5), 1152-1157 (1993).
72. Brereton, M. G. and Ries, M. E., *Macromolecules*, 29 (7), 2644-2651 (1996).
73. Ekanayake, P., Menge, H., Korner, S., Schneider, H., Ries, M. E. and Brereton, M. G., *Macromolecules*, 34 (14), 4683-4684 (2001).
74. Ekanayake, P., Menge, H., Ries, M. E. and Brereton, M. G., *Macromolecules*, 35 (11), 4343-4346 (2002).
75. Ekanayake, P., Menge, H., Schneider, H., Ries, M. E., Brereton, M. G. and Klein, P. G., *Macromolecules*, 33 (5), 1807-1812 (2000).
76. Klein, P. G., Adams, C. H., Brereton, M. G., Ries, M. E., Nicholson, T. M., Hutchings, L. R. and Richards, R. W., *Macromolecules*, 31 (25), 8871-8877 (1998).
77. Deloche, B. and Samulski, E. T., *Macromolecules*, 14 (3), 575-581 (1981).
78. Rault, J., Marchal, J., Judeinstein, P. and Albouy, P., *The European Physical Journal E - Soft Matter*, 21 (3), 243-261 (2006).
79. Gronski, W., Hoffmann, U., Simon, G., Wutzler, A. and Straube, E., *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 65 (1), 63-77 (1992).
80. Simon, G., Baumann, K. and Gronski, W., *Macromolecules*, 25 (14), 3624-3628 (1992).
81. Simon, G. and Schneider, H., *Makromolecular Chemistry Macromolecular Symposia*, 52, 233 (1991).
82. Leisen, J., Breidt, J. and Kelm, J., *Rubber Chemistry and Technology*, 72 (0035-9475), 1-14 (1999).
83. Simon, G., Birnstiel, A. and Schimmel, K. H., *Polymer Bulletin*, 21 (2), 235-241 (1989).
84. Jacobi, M. M., Abetz, V., Stadler, R. and Gronski, W., *Polymer*, 37, 1669-1675 (1996).
85. Jacobi, M. M., Stadler, R. and Gronski, W., *Macromolecules*, 19 (11), 2884-2887 (1986).
86. Alexandre, J., Marvão, M. R. and Feio, G., *Materials Science Forum*, 587-588, 687-691 (2008).
87. Barlow, F. W., *Rubber compounding principles, materials, and techniques*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1988.
88. Evans, C. W., *Pratical rubber compounding and processing*. Applied Science Publishers: London, 1981.
89. Pousada, S. D. and Pinto, J. J. C. C., *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 24 (SérieII), (1986).
90. de Gennes, P. G., *Scalling concepts in polymer physics*. Cornell University Press: New York, 1979.
91. Brandrup, J., Immergut, E. H. and Grulke, E. A., *Polymer handbook*. 4<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York 1999.
92. Treloar, L. R. G., *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 48, 107-123 (1974).
93. Bicerano, J., *Prediction of polymers properties*. 3<sup>a</sup> ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 2002.

94. Feio, G. *Phd*, (1985).
95. de Gennes, P. G., *The Journal of Chemical Physics*, 55, 572 (1971).
96. Edwards, S. F., *Proc. Phys. Soc.*, 92 (9 ), (1967).
97. Doi, M. and Edwards, S. F., *Journal of Chemical Society Faraday Transactions II*, 74, 1789-1818 (1978).
98. Kremer, K., *Macromolecules*, 16, 1632 (1983).
99. Guillermo, A., Cohen Addad, J.-P. and Bytchenkoff, D., *The Journal of Chemical Physics*, 113 (12), 5098-5106 (2000).
100. Mark, J. E., *Polymer data handbook*. Oxford University Press, Inc.: Oxford, 1999.
101. Dutta, N. K. and Tripathy, D. K., *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 135-1648 (1992).
102. Alexandre, J. *Reciclagem de termoeásticos: Utilização de desperdícios industriais de polietileno reticulado na formulação de elastômeros*, in *Engenharia de Materiais*, (1998), Faculdade de Ciência e Tecnologia da UNL: Almada.
103. Bhowmic, A. K. and Stephens, H. L., *Handbook of elastomers: New developments and technology*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1988.
104. Albouy, P. A., Marchal, J. and Rault, J., *The European Physical Journal E - Soft Matter*, 17 (3), 247-259 (2005).
105. Yeoh, O. H. and Fleming, P. D., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 (12), 1919-1931 (1997).
106. Boyce, M. C., *Rubber Chemistry and Technology*, 69, 781-785 (1996).
107. Gent, A. N., *Rubber Chemistry and Technology*, 69, 59-61 (1995).
108. Yeoh, O. H., *Rubber Chemistry and Technology*, 63, 792 (1990).
109. Robert Garryl, H., *Polymer Engineering & Science*, 46 (7), 919-929 (2006).
110. Drozdov, A. D., *International Journal of Engineering Science*, 43 (13-14), 1121-1137 (2005).
111. Drozdov, A. D., *International Journal of Solids and Structures*, 44 (1), 272-297 (2007).
112. Rubinstein, M. and Panyukov, S., *Macromolecules*, 35 (17), 6670-6686 (2002).
113. Treloar, L. R. G., *The physics of rubber elasticity* Clarendon Press: Oxford, 1975.
114. Mooney, M., *Journal of Applied Physics*, 11, 582 (1940).
115. Rivlin, R. S., *Rheology*. Academic Press: New York, 1956; Vol. 1.
116. Flory, P. J., *The Journal of Chemical Physics*, 66 (12), 5720-5729 (1977).
117. Furukawa, J., *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 48 (19-31), (1974).
118. Gent, A. N., *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 48, 1-17 (1974).
119. Mergell, B. and Everaers, R., *Macromolecules*, 34 (16), 5675-5686 (2001).
120. Jarecki, L. and Ziabicki, A., *e-Polymers*, 20, (2002).
121. Skoog, D. A. and Leary, J. J., *Principles of instrumental analysis*. 4<sup>o</sup> ed ed.; Saunders College Publishing: Philadelphia, 1992.
122. Derome, A. E., *Modern nmr techniques for chemistry research*. Pergamon Press: Oxford, 1987; Vol. 6.
123. Duer, M. J., *Solid state nmr spectroscopy principles and applications*. Blackwell Science Ltd.: Oxford, 2002.
124. Vij, D. R., *Handbook of applied solid state spectroscopy*. Springer Science+Business Media, LLC: New York, 2006.
125. T.Saito, K.Hayamizu, M.Yanagisawa and O.Yamamoto. *Spectral database for organic compounds, sdbs*. 2008 [cited; Available from: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>].
126. WHITE, H. F., *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 36, 1291 (1964).
127. Guillermo, A., Lartigue, C. and Cohen Addad, J. P., *Macromolecules*, 31 (3), 769-775 (1998).
128. Labouriau, A. and Addad, J. P. C., *The Journal of Chemical Physics*, 94 (4), 3242-3250 (1991).
129. Fechete, R., Demco, D. E. and Blumich, B., *The Journal of Chemical Physics*, 118 (5), 2411-2421 (2003).
130. Schneider, M., Gasper, L., Demco, D. E. and Blumich, B., *The Journal of Chemical Physics*, 111 (1), 402-415 (1999).
131. Zimmer, G., Guthausen, A. and Blümich, B., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 12 (2-3), 183-190 (1998).
132. Chaumette, H., Grandclaude, D., Boubel, J. C. and Canet, D., *Chemical Physics Letters*, 374 (3-4), 252-256 (2003).



133. Eulry, V., Tekely, P., Humbert, F., Canet, D. and Marcilloux, J., *Polymer*, 41 (9), 3405-3410 (2000).
134. English, A. D. and Dybowski, C. R., *Macromolecules*, 17 (3), 446-449 (1984).
135. Gasper, L., Demco, D. E. and Blümich, B., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 14 (2), 105-116 (1999).
136. Graf, R., Demco, D. E., Hafner, S. and Spiess, H. W., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 12 (2-3), 139-152 (1998).
137. Hailu, K., Fechete, R., Demco, D. E. and Blümich, B., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 22 (2-3), 327-343 (2002).
138. Garbarczyk, M., Grinberg, F., Nestle, N. and Kuhn, W., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39 (18), 2207-2216 (2001).
139. Fritzhanns, T., Demco, D. E., Hafner, S. and Spiess, H. W., *Molecular Physics*, 97, 931-943 (1999).
140. Elmar, F., Farida, G., Rainer, K. and Siegfried, H., *The Journal of Chemical Physics*, 109 (2), 846-854 (1998).
141. Spyros, A., Chandrakumar, N., Heidenreich, M. and Kimmich, R., *Macromolecules*, 31 (9), 3021-3029 (1998).
142. Bakmutov, V. I., *Practical nmr relaxation for chemists*. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2004.
143. Cohen-Addad, J. P. and Faure, J. P., *The Journal of Chemical Physics*, 61 (4), 1571-1580 (1974).
144. Cohen-Addad, J. P., Domard, M. and Herz, J., *The Journal of Chemical Physics*, 76 (5), 2744-2753 (1982).
145. Cohen-Addad, J. P., *The Journal of Chemical Physics*, 64 (8), 3438-3445 (1976).
146. Ball, R. C., Callaghan, P. T. and Samulski, E. T., *The Journal of Chemical Physics*, 106 (17), 7352-7361 (1997).
147. Komlos, M. E. and Callaghan, P. T., *The Journal of Chemical Physics*, 109 (22), 10053-10067 (1998).
148. Callaghan, P. T. and Samulski, E. T., *Macromolecules*, 36 (3), 724-735 (2003).
149. Graf, R., Heuer, A. and Spiess, H. W., *Physical Review Letters*, 80 (26), 5738 (1998).
150. Kariyo, S. and Stapf, S., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 25, 64-71 (2004).
151. Simon, G., Götschmann, B., Matzen, D. and Schneider, H., *Polymer Bulletin*, 21 (5), 475-482 (1989).
152. Menge, H., Hotopf, S., Ponitzsch, S., Richter, S., Arndt, K. F., Schneider, H. and Heuert, U., *Polymer*, 40, 5303-5313 (1999).
153. Vega, D. A., Villar, M. A., Valles, E. M., Steren, C. A. and Monti, G. A., *Macromolecules*, 34 (2), 283-288 (2001).
154. Abragam, A., *Principles of nuclear magnetism* Oxford University Press: Oxford, 1989.
155. Demco, D. E., Hafner, S., Fulber, C., Graf, R. and Spiess, H. W., *The Journal of Chemical Physics*, 105 (24), 11285-11296 (1996).
156. Deloche, B., Dubault, A., Herz, J. and Lapp, A., *Europhysics Letters*, 1 (12), 629-635 (1986).
157. Valic, S., Judeinstein, P. and Deloche, B., *Polymer*, 44, 5263-5267 (2003).
158. Rutledge, D. N., *Signal treatment and signal analysis in nmr*. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1996.
159. Toriumi, H., Deloche, B., Herz, J. and Samulski, E. T., *Macromolecules*, 18 (2), 304-305 (2002).
160. Dubault, A., Deloche, B. and Herz, J., *Macromolecules*, 20 (9), 2096-2099 (1987).
161. Hedden, R. C., McCaskey, E., Cohen, C. and Duncan, T. M., *Macromolecules*, 34 (10), 3285-3293 (2001).
162. BS Bs 1673, *part 10. Measurement of prevulcanising and curing characteristics by means of curometers*, (1977).
163. ASTM D2084. *Vulcanisation characteristics using oscillating disc cure meter*, (1975).
164. Flory, P. J. and Rehner, J., *Journal of Chemical Physics*, 11, 512 (1943).
165. Mark, J. E., *Pure and Applied Chemistry*, 53 (8), 1495-1503 (1981).
166. Oh, S. J. and Koenig, J. L., *Polymer*, 40 (16), 4703-4708 (1999).
167. ISO 2781. *Rubber, vulcanized - determination of density*, (1981).

168. Brown, R. P., *Physical testing of rubbers*. Applied Science Publishers LTD: London, 1979.
169. Nielsen, L. E. and Landel, R. F., *Mechanical properties of polymers and composites*. 2<sup>a</sup> ed.; Marcel Dekker: New York, 1994.
170. ASTM D1415. *International hardness of vulcanized rubber* (1974).
171. ISO 48. *Vulcanised rubbers - determination of hardness (hardness between 30 and 85 irhd)*, (1975).
172. ISO 37. *Rubber, vulcanised - determination of tensile stress-strain properties*, (1976).
173. Instrumentors, i., *Instuction manual mechanical energy resolver mer-110b hardware mer501 software*. Instrumentors, inc.: Strongsville, 1992.
174. ISO 2856. *Elastomers - general requirements for dynamic testing*, (1981).
175. Marcinko, J. J., Parker, A. A., Shieh, Y. T. and Ritchey, W. M., *Journal of Applied Polymer Science*, 45 (3), 391-398 (1992).
176. Marcinko, J. J., Parker, A. A., Rinaldi, P. and Ritchey, W. M., *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1777-1780 (1994).
177. Parker, A. A., Marcinko, J. J., Rinaldi, P., Hedrick, D. P. and Ritchey, W. M., *Journal of Applied Polymer Science*, 48, 677-681 (1993).
178. Litvinov, V. M., Duin, M. v. and Geleen, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 55, 460-463 (2002).
179. Gooch, J. W., *Encyclopedic dictionary of polymers*. Springer: New York, 2007.
180. Halliday, D., Resnick, R. and Walker, J., *Fundamentals of physics*. 7<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005.
181. Serway, R. A., Jewett, J. W. and Gordon, J. G., *Physics for scientists and engineers*. 6<sup>a</sup> ed.; Brooks Cole Publishing Company: Pacific Grove, 2003.
182. Dingemans, T., Photinos, D. J., Samulski, E. T., Terzis, A. F. and Wutz, C., *The Journal of Chemical Physics*, 118 (15), 7046-7061 (2003).
183. Yoder, C. *Wired chemist*. 2007 [cited; Available from: [http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/anim\\_dichlorobenzene\\_symmetry.html](http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/anim_dichlorobenzene_symmetry.html)].
184. Stejskal, E. O. and Memory, J. D., *High resolution nmr in the solid state: Fundamentals of cp/mas*. Oxford University Press: New York, 1994.
185. ASTM D 412. *Rubber properties in tension*, (1975).
186. Heuert, U., Knörger, M., Menge, H., Scheler, G. and Schneider, H., *Polymer Bulletin*, 37 (4), 489-496 (1996).
187. Alexandre, J., Feio, G., Marvão, M. R. and Figueiredo, J., *Materials Science Forum*, 455-456, 459-462 (2004).
188. Alexandre, J., Feio, G., Marvão, M. R. and Figueiredo, J., II Encontro Luso-Brasileiro de RMN, Sintra, Portugal, 2003.
189. Alexandre, J., Feio, G., Marvão, M. R. and Figueiredo, J., International Rubber Conference, Moscow, Russia, 2004.